



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Evaluación de la Norma UNE EN 14662-3:2006 para la  
Medida de Benceno en Aire Ambiente:  
Propuestas de Modificaciones

**Dña. Cristina Romero Trigueros  
2015**



# **UNIVERSIDAD DE MURCIA**

FACULTAD DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LA NORMA UNE EN 14662-3:2006 PARA LA  
MEDIDA DE BENCENO EN AIRE AMBIENTE:  
PROPUESTAS DE MODIFICACIONES**

CRISTINA ROMERO TRIGUEROS

2015



Este Trabajo ha podido ser realizado gracias al apoyo e interés del Servicio de Planificación y Evaluación Ambiental de la Dirección General de Calidad Ambiental de la Consejería de Agricultura y Agua de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, mediante la financiación específica para su realización (Proyecto de Investigación: Actuaciones de mejora de los sistemas de medida de benceno, tolueno y xilenos en el aire de la CARM).

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a dicho organismo.







**Enrique González Ferradás, Profesor Emérito de la Universidad de Murcia, adscrito al área de Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería Química,**

**AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “**Evaluación de la Norma UNE EN 14662-3:2006 para la medida de benceno en aire ambiente: propuestas de modificaciones**” realizada por **D<sup>o</sup>. Cristina Romero Trigueros**, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 8 de mayo de 2015.

**Facultad de Química**

**Departamento de Ingeniería Química**

Campus Universitario de Espinardo, 30100. Murcia

[Ingenieriaquimicam.es](http://ingenieriaquimicam.es) T. 868 88 7359 – F. 868 88 4148 – <http://www.um.es/dp-ingenieria-quimica/>



**Marta Doval Miñarro, Profesora Asociada de la Universidad de Murcia, adscrita al área de Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería Química,**

**AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “**Evaluación de la Norma UNE EN 14662-3:2006 para la medida de benceno en aire ambiente: propuestas de modificaciones**” realizada por **D<sup>a</sup>. Cristina Romero Trigueros**, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 8 de mayo de 2015.

**Facultad de Química**

**Departamento de Ingeniería Química**

Campus Universitario de Espinardo, 30100. Murcia



## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a D. Enrique González Ferradás, que no sólo me ha brindado la posibilidad de realizar este Estudio sino que ha trabajado intensamente para poder acabar con éxito el mismo. A él darle las gracias por las largas jornadas, incluidas en días festivos, dedicadas a este Trabajo. A Marta Doval por su supervisión y su capacidad resolutive. A ambos, gracias por el apoyo tanto profesional como personal.*

*Dar las gracias a María Moscardó por haber sido mis manos durante una parte de esta Tesis, y a Borja Giménez por su disponibilidad y su buen hacer con Autocad.*

*Al resto de los compañeros del Grupo de Seguridad e Higiene en la Industria y a aquéllos que algún día pertenecieron también a él: Toñy, Jonathan, Sara, Esther, Vicky, Paco y Agustín.*

*Gracias también al personal técnico de las Estaciones de Vigilancia Ambiental de la CARM, y a Rosalía Fernández, por su ayuda en esta tarea.*

*A mis actuales directores de tesis del Cebas-CSIC, Juanjo Alarcón, Emilio Nicolás y Pedro A. Nortes, y resto de compañeros, por animarme y apoyarme a finalizar este trabajo.*

*Mi agradecimiento a todas mis amigas y amigos, y en especial a M<sup>a</sup> Luz por estar a mi lado desde la infancia, ellos son la mejor terapia para evadirse.*

*A mis abuelos Eleuterio y Antonia, a mi primo Carlos, y a mi amiga Mari Carmen Lax, porque los llevo en el corazón día a día, y porque sé que se sienten alegres por mí en este momento.*

*A Juanjo, por el ánimo incondicional que me ha dado durante esta etapa, por las horas que le he robado a nuestro matrimonio para finalizar este Trabajo, sobre todo estos últimos meses, y porque su apoyo, su cariño y su manera de hacerme disfrutar del poco tiempo libre que nos ha quedado y de la vida han sido piezas claves para mí. Te prometo que a partir de ahora lo primero vas a ser tú!*

*A mis padres, Juan y Elena, ellos son mi modelo a seguir y mis pilares. Gracias por dejarme decidir en la vida y quererme incondicionalmente. Hoy estoy escribiendo esto gracias a ellos y a la educación que me han dado. A mis hermanos, Elena y Juan Luis y al resto de mi familia y a la de Juanjo.*

*A todos los que me han escuchado y animado cuando les he hablado de este Trabajo, que son muchos, muchos.*

***A mis padres,***

**A Juanjo,**

**¿Qué es la Ciencia?**

Ver un *mundo* en un grano de arena,  
El *firmamento* en una flor silvestre.  
Dar cabida al *infinito* en la palma de tu mano,  
Y a la *eternidad* en una hora.

**William Blake.**





## **NOMENCLATURA**



## ➤ **Acrónimos**

AED: Atomic Emission Detector (detector de emisión atómica).

AEMA: Agencia Europea de Medio Ambiente.

AFS: Atomic Fluorescence Spectroscopy (espectrometría de fluorescencia atómica).

Anal: Análisis.

AQMs: Air Quality Models (modelos de calidad de aire).

BTX: Benceno, Tolueno y Xilenos.

CA: Criterio de Aceptabilidad.

CARM: Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

CLRTAP: Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia).

COV: Compuestos Orgánicos Volátiles.

COVNM: Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos.

DOAS: Differential Optical Absorption Spectroscopy (espectroscopia de absorción óptica diferencial).

DS-MS: Direct Sampling-Mass Spectrometry (espectrometría de masas con muestreo directo de aire).

EAT: Ensayo de Aprobación de Tipo.

EEA: European Environment Agency (agencia europea de medio ambiente).

ECD: Electron Capture Detector (detector de captura de electrónica).

EN: European Norm (Norma Europea).

EPA: Environmental Protection Agency (Agencia de Protección del Medioambiente de Estados Unidos).

FID: Flame-Ionization Detector (detector de ionización de llama).

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier).

GC: Gas Chromatography (cromatografía de gases).

GC-MS: Gas Chromatography - Mass Spectrometry (cromatografía de gases con espectrometría de masas).

GF-AAS: Graphite Furnace Atomic - Absorption Spectrometry (espectrometría de absorción atómica en cámara de grafito).

GLC: Gas-Liquid Chromatography (cromatografía de gas-líquido).

GSC: Gas-Solid Chromatography (cromatografía de gas sólido).

GUM: Guide to the expression of Uncertainty in Measurement (guía para la expresión de la incertidumbre de medida).

HAP: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

HPLC-FLD: High performance Liquid Chromatograph - Fluorescence Detector (cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia).

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo).

INSHT: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

JRC: Joint Research Centre.

LCSQA: Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

MS: Mass Spectrometry (espectrometría de masas).

MTBE: Metil Tert-Butil Éter

OMS: Organización Mundial de la Salud.

ONU-CEE. Organización de Naciones Unidas-Comisión Económica para Europa.

PAN: Peroxyacetyl Nitrate (nitrato de peroxiacetilo).

PFD: Photometric Flame Detector (detector fotométrico de llama).

PID: Photo Ionization Detector (detector de fotoionización).

SAI: Sistema de Alimentación Ininterrumpida.

TCD: Thermal Conductivity Detector (detector de conductividad térmica).

TCM: Tetraclorometano.

TID: Thermo Ionic Detector (detector termoiónico).

UE: Unión Europea.

UNE: Una Norma Española.

US: United States (Estados Unidos).

UV: Ultravioleta.

➤ **Magnitudes y parámetros**

$a$  : Ordenada en el origen de una función de regresión.

$A_a$  : Disponibilidad del analizador.

$b$  : Pendiente de una función de regresión.

$b_{hr}$  : Influencia de la humedad relativa.

$b_{O_3}$  : Influencia del ozono.

$b_{Corg}$  : Influencia de los compuestos orgánicos.

$b_{pr}$  : Coeficiente de sensibilidad a los cambios de presión del gas de muestra.

$b_{Tm}$  : Coeficiente de sensibilidad a la temperatura de muestra.

$b_{Ts}$  : Coeficiente de sensibilidad a la temperatura del aire circundante.

$b_p$  : Coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra más desfavorable ( $b_{pmax}$  o  $b_{pmin}$ ).

$b_{Ts}$  : Coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante más desfavorable ( $b_{Tsmáx}$  o  $b_{Tsmín}$ ).

$b_v$  : Coeficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico.

$C$  : Concentración.

$C_a$  : Concentración de benceno leída por el analizador.

$\bar{C}_a$  : Concentración media de benceno leída por el analizador.

$C_{ac}$  : Concentración leída de benceno en el Análisis 3 del ensayo Efecto Memoria (segunda medida individual de aire cero).

$\bar{C}_{aCorg}$  : Concentración media de las medidas individuales de benceno en presencia de la mezcla de compuestos orgánicos.

$\bar{C}_{aO_3}$  : Concentración media de las medidas individuales de benceno cuando la concentración de ozono es máxima ( $C_{int,O_3}$ ).

$\bar{C}_{a_{P_{\max}}}$  y  $\bar{C}_{a_{P_{\min}}}$  : Concentraciones medias de las lecturas obtenidas a la presión máxima  $P_{\max}$  y mínima  $P_{\min}$  del gas de muestra.

$\bar{C}_{a_{P_{ref}}}$  : Concentración media a una presión de referencia,  $P_{ref}$ .

$\bar{C}_{a_{T_{ref}}}$  : Concentración media a la temperatura de referencia,  $T_{ref}$ .

$\bar{C}_{a_{T_s, \max}}$  y  $\bar{C}_{a_{T_s, \min}}$  Concentraciones medias a las temperaturas circundantes máxima  $T_{s, \max}$ . y mínima  $T_{s, \min}$ .

$\bar{C}_{a_{V_{\max}}}$  y  $\bar{C}_{a_{V_{\min}}}$  : Concentraciones medias de las medidas individuales en los voltajes máximo  $V_{\max}$  y mínimo  $V_{\min}$ .

$(C_{a1, f})_i$  : Concentración  $i$ ésima del Analizador I.

$(C_{a2, f})_i$  : Concentración  $i$ ésima del Analizador II.

$C_{bot}$  : Concentración del gas una botella de gas a presión.

$C_e$  : Concentración leída de benceno en la concentración de rango antes de cambiar la muestra a aire cero en el ensayo Efecto Memoria.

$C_{ensayo}$  : Concentración de benceno de ensayo.

$C_{int, O_3}$  : Concentración máxima de ozono.

$C_{LV}$  : Concentración en el valor límite anual de benceno ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

$C_p$  : Concentración patrón de benceno generada.

$C_{TCM}$  : Concentración de tetraclorometano.

$d_c$  : Residuo para la media de cada concentración patrón ensayada.

$d_{f, i}$  : Diferencia  $i$ ésima en una medida paralela.

$(d_r)_c$  : Residuo relativo para concentraciones distintas de cero.

$(d_r)_{c \max}$  : Residuo mayor de  $(d_r)_c$ .

$d_{z, 24 h}$  : Deriva a corto plazo del cero.

$d_{7d}$ : Deriva a los siete días.

$d_{14d}$ : Deriva a los catorce días.

$d_{24}$ : Deriva a corto plazo en el valor de rango.

HA: Humedad absoluta.

HR: Humedad relativa.

$L_{det}$ : Límite de detección del analizador.

$n$ : Número de medidas.

P: Presión.

$Q_{ac}$ : Caudal de aire “cero”.

$q_{bot}$ : Caudal de una botella de gas a presión.

$Q_H$ : Caudal humidificado de la cámara de atmosferas controladas.

$q_{H_2O}$ : Caudal volumétrico de vapor de agua.

$Q_S$ : Caudal sin humedad de la cámara de atmosferas controladas.

$Q_T$ : Caudal total de la cámara de atmosferas controladas.

$r_i$ : Repetibilidad de una serie de medidas.

$S_{Rf}$ : Desviación típica de repetibilidad en condiciones de campo.

T: Temperatura.

$t_{n-1;0.05}$ :  $t$  de Student de dos colas en un nivel de confianza de 0.05.

$t_i$ : Duración del ensayo de campo menos el tiempo destinado a calibraciones, verificaciones de rango y mantenimiento del analizador, según la Norma UNE EN 14662-3:2006.

$t_u$ : Tiempo total con datos de medidas, según la Norma UNE EN 14662-3:2006.

$u$ : Incertidumbre de una medida.

$u_{Corg}$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a la interferencia de compuestos orgánicos.



$u_{c1}$ : Incertidumbre típica combinada de la concentración de benceno calculada a partir de los ensayos de laboratorio.

$u_{c2}$ : Incertidumbre típica combinada de la concentración de benceno calculada a partir de los ensayos de laboratorio y campo.

$u_d$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a la deriva en campo.

$u_{gc}$ : Incertidumbre típica del gas de calibración.

$u_{hr}$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a la humedad relativa.

$u_l$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a la falta de ajuste.

$u_{O_3}$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a la interferencia del ozono.

$u_p$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a los cambios de presión del gas de muestra.

$u_s$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a la deriva a corto plazo.

$u_{Ts}$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a cambios de la temperatura del aire circundante.

$u_v$ : Incertidumbre típica de la concentración de benceno debida a cambios del voltaje.

$W$ : Razón másica de humedad.

$W_{gs}$ : Incertidumbre expandida del gas de calibración suministrada por el fabricante.

.....

$\sigma(c)$ : Desviación típica de repetibilidad en el nivel  $c$  del mensurando.

$\sigma_{0.5}$ : Desviación típica de repetibilidad de la décima parte del valor límite.

$\Delta P$ : Diferencia de la presión máxima,  $P_{m\acute{a}x}$ , y mínima,  $P_{m\acute{i}n}$ , de gas de muestra.

$\Delta T_s$ : Diferencia entre la temperatura circundante máxima,  $T_{s,m\acute{a}x}$ , y la temperatura circundante mínima,  $T_{s,m\acute{i}n}$ .

$\Delta V$ : Diferencia entre el voltaje máximo,  $V_{m\acute{a}x}$ , y mínimo,  $V_{m\acute{i}n}$ , especificados por el fabricante.

## **ÍNDICE GENERAL**



## **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

<b>I.1 GESTIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE AMBIENTE .....</b>	<b>1</b>
<b>I.2 OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>

## **CAPÍTULO II. ANTECEDENTES I**

<b>II.1 LA ATMÓSFERA Y LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS .....</b>	<b>11</b>
II.1.1 La Atmósfera.....	11
II.1.2 Dióxido de azufre.....	13
II.1.3 Monóxido de carbono.....	13
II.1.4 Materia particulada .....	14
II.1.5 Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	15
II.1.6 Níquel, cromo, mercurio, plomo y arsénico .....	16
II.1.7 Óxidos de Nitrógeno .....	16
II.1.8 Ozono.....	17
<b>II.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....</b>	<b>21</b>
II.2.1 Introducción.....	21
II.2.2 Benceno, Tolueno y Xilenos.....	23
II.2.3 Benceno .....	24
II.2.4 Fuentes de emisión del benceno.....	26
II.2.5 Toxicología del benceno.....	28
II.2.6 Efectos del benceno y riesgo de exposición .....	29
II.2.7 Evaluación del benceno en aire ambiente .....	31
<b>II.3 ANÁLISIS DE BENCENO EN AIRE. MUESTREO, DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN... ..</b>	<b>35</b>
II.3.1 Introducción.....	35
II.3.2 Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases.....	36

## **CAPÍTULO III. ANTECEDENTES II**

<b>III.1 LEGISLACIÓN EN MATERIA DE CALIDAD DE AIRE.....</b>	<b>39</b>
III.1.1 Introducción.....	39
III.1.2 Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente de acuerdo con el Real Decreto 102/2011 .....	43
III.1.2.1 Aspectos generales.....	43
III.1.2.2 Aspectos a destacar del Real Decreto 102/2011 en relación a la medida de benceno en aire ambiente, puntos de muestreo y métodos de referencia para el resto de contaminantes regulados. ....	47
<b>III.2 ENSAYO DE APROBACIÓN DE TIPO (EAT).....</b>	<b>56</b>
III.2.1 Descripción de la norma UNE EN 14662:2006 .....	57
III.2.2 Proyecto de norma UNE EN 14662-3:2013 .....	60

## **CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS**

<b>IV.1 MATERIALES Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>63</b>
IV.1.1 Instalación de atmósferas controladas para el desarrollo de los ensayos de laboratorio.....	63
IV.1.1.1 Compresor de aire exento de aceite.....	64
IV.1.1.2 Sistema de purificación del aire ambiente .....	66
IV.1.1.3 Acondicionamiento térmico del aire .....	67
IV.1.1.4 Sistema de humidificación .....	68
IV.1.1.5 Sistema de medida y control de caudales.....	72
IV.1.1.6 Sistemas de incorporación de benceno, posibles interferentes y gas portador.....	74
IV.1.1.7 Mezclador y sistema de toma de muestras .....	79
IV.1.1.8 Sistema de control de temperatura, humedad y presión de la muestra.....	81
IV.1.1.9 Sistema de control de la presión atmosférica y concentración del aire circundante a los analizadores de ensayo.....	82

IV.1.1.10 Estabilizador de voltaje y transformador de corriente multivariable.....	82
IV.1.1.11 Sistema de acondicionamiento térmico de la instalación.....	83
IV.1.2 Estación de vigilancia atmosférica para el desarrollo del ensayo de campo...85	
IV.1.3 Analizadores ensayados de benceno, tolueno y xilenos (BTX) en aire ambiente por cromatografía de gases.....	87
IV.1.3.1 Procedencia de los analizadores de BTX ensayados.....	87
IV.1.3.2 Funcionamiento de los analizadores de BTX ensayados.....	89
IV.1.3.3 Elementos de los analizadores de BTX ensayados.....	96
IV.1.3.4 Posibles interferencias de los analizadores de BTX.....	100
IV.1.3.5 Calibración de los analizadores de BTX ensayados .....	101
<b>IV.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>105</b>
IV.2.1 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en laboratorio .....	105
IV.2.1.1 Requisitos operacionales .....	105
IV.2.1.2 Sistemas de generación de mezclas patrón .....	106
IV.2.1.3 Incertidumbre de las concentraciones patrón generadas .....	110
IV.2.1.4 Procedimiento operativo para el desarrollo de los ensayos en laboratorio .....	114
IV.2.2 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en campo.....	114
IV.2.2.1 Requisitos operacionales .....	114
IV.2.2.2 Generación de las mezclas patrón en campo.....	114
IV.2.2.3 Incertidumbre de las concentraciones generadas en campo.....	114
IV.2.2.4 Procedimiento operativo para el desarrollo del ensayo de campo.....	115

## **CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>V.1 CONSIDERACIONES GENERALES .....</b>	<b>117</b>
V.1.1 Definiciones.....	117
V.1.2 Estudio crítico de determinados aspectos comunes a la mayoría de ensayos..	120
V.1.2.1 Concentraciones de ensayo .....	120
V.1.2.2 Características de funcionamiento, criterios de aceptación y valor de ensayo a comparar con dicho criterio.....	120
V.1.3 Calibración de los analizadores de benceno por cromatografía de gases.....	124
V.1.4 Exposición de los resultados.....	133
<b>V.2. ENSAYOS DE LABORATORIO PARA LA APROBACIÓN DE TIPO DESCRITOS EN LA NORMA UNE-EN 14662-3:2006 .....</b>	<b>134</b>
V.2.1 FALTA DE AJUSTE (LINEALIDAD).....	134
V.2.1.1 Definición .....	134
V.2.1.2 Ecuaciones y parámetros.....	135
V.2.1.3 Procedimiento operativo .....	136
V.2.1.4 Criterios de aceptabilidad.....	136
V.2.1.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad.....	137
V.2.1.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	139
V.2.1.7 Resultados de los ensayos propuestos.....	141
V.2.1.8 Mejora de la linealidad en concentraciones próximas al valor límite .....	151
V.2.1.9 Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013.....	152
V.2.2 EFECTO MEMORIA .....	153
V.2.2.1 Definición .....	153
V.2.2.2 Procedimiento operativo .....	153
V.2.2.3 Criterios de aceptabilidad.....	154
V.2.2.4 Resultados del ensayo y aceptabilidad.....	154
V.2.2.5 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	156

V.2.2.6 Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013 .....	157
V.2.3 DERIVA A CORTO PLAZO.....	159
V.2.3.1 Definición .....	159
V.2.3.2 Ecuaciones y parámetros.....	159
V.2.3.3 Procedimiento operativo .....	159
V.2.3.4 Criterio de aceptabilidad.....	160
V.2.3.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad.....	160
V.2.3.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	162
V.2.3.7 Resultados de los ensayos propuestos .....	163
V.2.3.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013 .....	172
V.2.4 REPETIBILIDAD .....	173
V.2.4.1 Definición y ecuaciones.....	173
V.2.4.3 Procedimiento operativo .....	174
V.2.4.4 Criterios de aceptabilidad.....	174
V.2.4.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad.....	174
V.2.4.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	178
V.2.4.7 Resultados de los ensayos propuestos .....	177
V.2.4.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013 .....	182
V.2.5 DEPENDENCIA CON LA PRESION DEL GAS DE MUESTRA.....	184
V.2.5.1 Definición.....	184
V.2.5.2 Ecuaciones y parámetros.....	184
V.2.5.3 Procedimiento operativo.....	184
V.2.5.4 Criterio de aceptabilidad.....	186
V.2.5.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad.....	187
V.2.5.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	190
V.2.5.7 Resultados de los ensayos propuestos y conclusiones.....	202
V.2.5.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013 .....	210



V.2.6 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL AIRE CIRCUNDANTE .....	211
V.2.6.1 Definición .....	211
V.2.6.2 Ecuaciones y parámetros .....	211
V.2.6.3 Criterios de aceptabilidad y modificación del coeficiente .....	211
V.2.6.4 Procedimiento operativo .....	213
V.2.6.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad .....	213
V.2.6.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones .....	218
V.2.6.7 Resultados de los ensayos propuestos .....	219
V.2.6.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013 .....	237
V.2.6.9 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL GAS DE MUESTRA .....	238
V.2.7 DEPENDENCIA DEL VOLTAJE .....	243
V.2.7.1 Definición .....	243
V.2.7.2 Ecuaciones y parámetros .....	243
V.2.7.3 Procedimiento operativo .....	243
V.2.7.4 Criterios de aceptabilidad .....	244
V.2.7.5 Resultados de la prueba y aceptabilidad .....	244
V.2.7.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones .....	247
V.2.7.7 Resultados de los ensayos propuestos .....	251
V.2.7.8 Proyecto de norma prEN 14662-3:2013 .....	255
V.2.8 INTERFERENCIAS .....	256
V.2.8.1 Definición y parámetros .....	256
V.2.8.2 Criterios de aceptabilidad .....	256
V.2.8.3 Resultados de los ensayos y aceptabilidad .....	257
V.2.8.4 EL OZONO COMO INTERFERENTE .....	288
V.2.8.5 EL VAPOR DE AGUA COMO INTERFERENTE .....	262
V.2.8.6 LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS COMO INTERFERENTES .....	277
V.2.9 RESUMEN DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO .....	310

<b>V.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CAMPO .....</b>	<b>312</b>
V.3.1 CONSIDERACIONES Y REQUISITOS OPERACIONALES GENERALES.....	312
V.3.2 DESVIACIÓN TÍPICA DE REPRODUCIBILIDAD EN CONDICIONES DE CAMPO	314
V.3.2.1 Definición .....	314
V.3.2.2 Ecuaciones y parámetros.....	314
V.3.2.3 Procedimiento operativo .....	315
V.3.2.4 Criterio de aceptación.....	315
V.3.2.5 Resultados del ensayo.....	315
V.3.2.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	316
V.3.3 DERIVA A LARGO PLAZO.....	320
V.3.3.1 Definición .....	320
V.3.3.2 Ecuaciones y parámetros.....	320
V.3.3.3 Procedimiento operativo .....	320
V.3.3.4 Criterio de aceptación.....	321
V.3.3.5 Resultados del ensayo .....	321
V.3.3.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	322
V.3.3.7 Resultados de los ensayos propuestos.....	324
V.3.4 INTERVALO DE MANTENIMIENTO.....	328
V.3.4.1 Definición .....	328
V.3.4.2 Criterio de aceptabilidad.....	328
V.3.4.3 Resultados del ensayo .....	328
V.3.4.4 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.....	328
V.3.5 DISPONIBILIDAD .....	329
V.3.5.1 Definición .....	329
V.3.5.2 Ecuaciones y parámetros.....	329
V.3.5.3 Criterio de funcionamiento para la Disponibilidad.....	331
V.3.5.4 Procedimiento operativo .....	331

V.3.6 PROPUESTAS DE MODIFICACIONES A LAS CONSIDERACIONES Y REQUISITOS OPERACIONALES GENERALES DE LOS ENSAYOS DE CAMPO.....	336
V.3.7 PROYECTO DE NORMA prEN 14662-3:2013.....	338
V.3.8 RESUMEN DE LOS ENSAYOS DE CAMPO.....	339
<b>V.4 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DE LA MEDIDA.....</b>	<b>340</b>
V.4.1 Objeto.....	340
V.4.2 Ecuaciones, parámetros y procedimiento de cálculo según la Norma 14662-3:2006.....	342
V.4.2.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada a partir de las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio, $u_{c1}$ .....	343
V.4.2.2 Cálculo de la incertidumbre típica combinada a partir de las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio y de campo, $u_{c2}$ .....	346
V.4.3 Resultados de las incertidumbres combinadas para determinar las incertidumbres expandidas según la Norma 14662-3:2006.....	348
V.4.4 Estudio crítico del cálculo de incertidumbres en el valor límite de benceno. propuestas de modificaciones.....	354
V.4.5 Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013.....	361
<b>V.5 COMENTARIOS GENERALES AL PROYECTO DE NORMA prEN 14662-3:2013.</b>	<b>364</b>
V.5.1 Concentraciones de ensayo.....	364
V.5.2 Criterios de aceptación del Proyecto de Norma en valores absolutos.....	364
V.5.3 Procedimiento operativo.....	364
V.5.4 Comparativa entre los ensayos de laboratorio y campo descritos en la Norma 14662-3:2006 y los establecidos en el Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013.	364
<b>V.6 CONTRIBUCIÓN DE ESTE TRABAJO A LA REDACCIÓN DE LA NUEVA VERSIÓN DEL PROYECTO DE NORMA .....</b>	<b>367</b>

## **CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES**

<b>VI. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO .....</b>	<b>369</b>
---	------------

## **CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA**

<b>VII. FUENTES BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>3799</b>
---	-------------

## **ANEXOS**

ANEXO I. CONCEPTOS GENERALES DE CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	401
---	-----

ANEXO II. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE MEDIDAS INDICATIVAS Y FIJAS... ..	417
---	-----

ANEXO III. GENERALIDADES SOBRE EL DISEÑO DE SISTEMAS DE ATMÓSFERAS CONTROLADAS .....	429
--	-----

ANEXO IV. CERTIFICADO DE APROBACIÓN DE TIPO DE LOS ANALIZADORES ENSAYADOS .....	443
---	-----

ANEXO V. EVALUACIÓN PARA DETERMINAR UNA MEDIDA INDIVIDUAL INDEPENDIENTE.....	445
--	-----

ANEXO VI. LECTURAS DE BENCENO EN AIRE AMBIENTE EN CAMPO .....	449
---	-----

ANEXO VII. COMENTARIOS DE LA AUTORA DEL TRABAJO AL COMITÉ CEN/TC 264/WG 12 PARA LA MEJORA DEL PROYECTO DE NORMA prEN 14662-3:2013...	507
--	-----

ANEXO VIII. DECISIÓN DEL COMITÉ DE INCORPORAR LOS COMENTARIOS DE ESPAÑA A LA NUEVA VERSIÓN DEL PROYECTO DE NORMA .....	513
--	-----

**CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN A LA GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE Y  
OBJETIVOS DEL ESTUDIO**

## I.1 GESTIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE AMBIENTE

La contaminación atmosférica es un problema tanto local como global provocado por la presencia de sustancias emitidas al aire que, bien por sí mismas o por sus productos de reacción en la atmósfera, suponen importantes riesgos para el medio ambiente y la salud humana. En la mayoría de los casos, su origen está asociado al progreso tecnológico e industrial y al acelerado crecimiento demográfico experimentado en el último siglo, lo que ha dado lugar a requerimientos cada vez mayores de bienes de consumo y energía, provocando alteraciones del medio que, en algunos casos, están poniendo en peligro los equilibrios ecológicos y biológicos de la Tierra. En las últimas dos décadas el problema de la contaminación atmosférica se ha extendido con mayor gravedad a otras zonas, en especial a los denominados países emergentes (China, India, Brasil...) donde la industrialización y el tráfico urbano han crecido descontroladamente, sin que se hayan aplicado medidas suficientes para mitigar los impactos ambientales que provocan.

En Estados Unidos y Europa fue donde por primera vez se tomó conciencia del problema de la contaminación atmosférica como una de las principales amenazas a la salud humana y a los ecosistemas, aunque pronto se extendió al resto de los países más avanzados. Actualmente, en torno al 98% de la población urbana de la Unión Europea (UE) está expuesta a concentraciones elevadas de alguno de los contaminantes atmosféricos que la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera nocivos para la salud. Así se desprende del último estudio sobre la calidad del aire en Europa, publicado por la European Environment Agency (EEA) [EEA, 2014]. Además, la OMS informa de que en 2012 unos 7 millones de personas murieron como consecuencia de la exposición a la contaminación atmosférica -una de cada ocho del total de muertes en el mundo-. Esta conclusión duplica las estimaciones anteriores y confirma que la **contaminación atmosférica constituye en la actualidad, por sí sola, el riesgo ambiental para la salud más importante en el mundo** [Gordon *et al.*, 2014]. De acuerdo con la OMS, si se redujera la contaminación atmosférica podrían aumentarse significativamente la vida media de la población. En este sentido, en el año 2013 España mantuvo la tendencia a una cierta reducción de los niveles de contaminación para varios contaminantes (con excepción del ozono troposférico) respecto a los valores alcanzados en 2008 y años anteriores. Esta circunstancia ha sido motivada por la aplicación de medidas planificadas y orientadas a mejorar la calidad del aire como

pueden ser los cambios en el parque automovilístico hacia vehículos más eficientes y, por tanto, menos contaminantes y la sustitución de los sistemas tradicionales para la generación de energía eléctrica, que utilizan carbón y derivados del petróleo, por la procedente de energías renovables como la eólica y la solar. Además, también han influido razones coyunturales como la reducción de la movilidad motorizada y de la actividad industrial, motivadas por la crisis económica [Calidad del aire español, 2014].

El concepto de contaminante atmosférico viene definido en la directiva europea 2008/50/CE, de 21 de mayo, como *cualquier sustancia introducida directa o indirectamente por el hombre en el aire que pueda tener efectos nocivos sobre la salud humana, los ecosistemas o el medio ambiente en su conjunto*. En los tres últimos decenios ha habido un gran avance en el conocimiento y comprensión de los efectos de dichos contaminantes.

En cuanto a la interacción con el hombre, la vía de entrada más importante es la respiratoria, siendo la mucosa que la recubre un medio con elevada capacidad de absorción para gases o partículas (líquidas o sólidas) hidrosolubles al estar dicha mucosa formada y recubierta de un fluido con alto contenido en agua y gran capacidad adhesiva.

Asimismo, los cambios que se producen en la composición química de la atmósfera debido a la contaminación atmosférica pueden alterar el clima de la Tierra. En este sentido, no todos los agentes contaminantes ejercen el mismo efecto; así, los denominados gases de “efecto invernadero” hacen que la temperatura de la atmósfera aumente y otros, como las partículas, hacen que disminuya, generando un enfriamiento temporal, que es cíclico. De ambos mecanismos predomina el primero, dado que se están desplazando los equilibrios que mantienen estables las concentraciones medias de los mencionados gases de “efecto invernadero”.

Por otro lado, ciertos contaminantes atmosféricos están implicados en la destrucción del ozono estratosférico con la consiguiente reducción de la capa de ozono [MAGRAMA, 2014].

Por último, las emisiones de contaminantes a la atmósfera pueden también provocar alteraciones del equilibrio natural existente entre los distintos ecosistemas.

Cualquier planteamiento global relativo a la contaminación atmosférica se puede estudiar esquemáticamente en cuatro etapas:

- La primera es la emisión, es decir, el proceso por el cual el contaminante se incorpora a la atmósfera, procedente de las distintas fuentes naturales o antropogénicas. Dentro de las últimas se distinguen las fuentes de emisión estáticas, como las chimeneas industriales, y las móviles, como los vehículos, aunque hay otras muchas [Real Decreto 100/2011].

- Una vez que el contaminante ha pasado a la atmósfera es transportado debido a los movimientos convectivos y advectivos del aire, mezclándose con él y reduciendo así su concentración conforme aumenta la distancia al foco de emisión. Este proceso se denomina dispersión.

- Durante los citados transportes también se puede producir la transformación de los compuestos mediante reacciones químicas o fotoquímicas según la naturaleza de éstos, formándose nuevas especies contaminantes cuyos efectos pueden superar a la de los precursores o pueden llegar a ser prácticamente inocuas formando parte de componentes naturales de la atmósfera (metano, hidrógeno, ciertos óxidos de nitrógeno, etc.).

- Por último, mediante procesos de transferencia (física, química o biológica), los contaminantes se incorporan a los otros medios (hidrosfera, litosfera o biosfera) produciendo en ellos sus efectos perjudiciales. Las etapas de dispersión, transformación y transferencia (o deposición) condicionan la presencia (vida media) de un contaminante en la atmósfera y determinan su capacidad de acumulación.

Para prevenir y mitigar la contaminación atmosférica de origen antropogénica se recurre al control de emisiones, mediante métodos capaces de reducir la cantidad o flujo de contaminante emitido desde las principales fuentes. Así, se utilizan



procedimientos de control físicos (como la filtración, adsorción y absorción sobre diversos materiales) o químicos que transforman las especies en otras más inocuas que pueden quedar retenidas o emitirse.

La presencia de contaminantes en la atmósfera se denomina *inmisión*, cuyos niveles determinan la *calidad del aire* y los efectos que provoca. Mediante estudios epidemiológicos o extrapolaciones a través de modelos toxicológicos se han establecido valores de referencia para los niveles de inmisión de los principales contaminantes, de tal manera que por debajo de ellos, la calidad del aire se considera aceptable, al menos según los conocimientos científicos actuales.

Considerando todos los efectos que las sustancias químicas pueden provocar sobre los seres humanos, y con relación a las magnitudes que determinan el daño, se distinguen dos tipos de sustancias: aquéllas cuyos efectos están relacionados con la dosis, o las dependientes de la concentración. Las primeras se denominan también “dependientes del tiempo” mientras que las segundas se considera que tienen “valores techo” que no deben ser superados [González et al., 2003]. Hay contaminantes atmosféricos pertenecientes a ambos grupos, pero predominan, fundamentalmente, aquéllos cuyos efectos dependen del tiempo. Así, la mayoría de los valores límite ambientales o valores objetivo, a los cuales se tiende, son concentraciones promediadas en periodos de tiempo específicos que no deben ser sobrepasadas para prevenir la génesis de efectos nocivos. Estas concentraciones pueden referirse a uno o varios promedios temporales: horarios, octohorarios, diarios, anuales, etc. La legislación indica, así mismo, el número máximo de veces que dichos valores no deben superarse y en algunos casos el margen de tolerancia admitido. No obstante, conviene indicar que sobrepasar esporádicamente un determinado valor límite no significa que se produzcan de inmediato efectos negativos ya que dichos valores son, generalmente, muy conservadores y están establecidos para evitar efectos a largo plazo.

En 1996, se adoptó en Europa la Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, *sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente*, que estableció un marco comunitario en esta materia, identificando los contaminantes atmosféricos que deben someterse a seguimiento, y planteando las etapas básicas para la gestión de la calidad del aire, mediante:

- El establecimiento de objetivos de calidad, definiendo valores límite que no deben ser sobrepasados en las condiciones especificadas para cada contaminante regulado.
- El desarrollo de métodos y criterios comunes de evaluación de la calidad del aire para todos los países miembros.
- La difusión de los datos sobre la calidad del aire ambiente, como derecho básico de los ciudadanos de la Unión Europea.
- El requerimiento a los países integrantes de actuaciones de control para mantener las concentraciones de los contaminantes por debajo de sus respectivos límites.

Tras la publicación de dicha Directiva marco se promulgaron cuatro Directivas hijas que desarrollaban aspectos más concretos de aquella, lo que ocasionó la dispersión de la legislación en esta materia. Por ello y por motivos de claridad, simplificación y eficacia administrativa, se ha publicado el 21 de mayo de 2008 la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa* que entró en vigor el 11 de junio de 2010. Esta Directiva engloba a las anteriores y renueva algunos aspectos, incorporando los últimos conocimientos científicos y la experiencia adquirida en esta materia [Directiva 2008/50/CE]. En España, la Directiva anterior ha sido traspuesta mediante el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, *relativo a la mejora de la calidad del aire*, destacando los aspectos siguientes:

- Define y establece objetivos de calidad del aire con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, **benceno**, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente.
- Regula la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación con las sustancias anteriores y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al benzo(a) pireno.

- Establece criterios comunes de evaluación de las concentraciones de las sustancias reguladas del primer guion, así como, para el mercurio y los HAP y de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel y HAP.
  
- Determina la información a la población y a la Comisión Europea sobre las concentraciones y los depósitos de las sustancias mencionadas, el cumplimiento de sus objetivos de calidad del aire, los planes de mejora y demás aspectos regulados.
  
- Considera oportuno mantener una vigilancia sobre la presencia de amoníaco en aire debido a su intenso carácter reactivo, aunque de momento no se estima necesario definir objetivos de calidad. Este contaminante no está contemplado en la Directiva 2008/50/CE, citada anteriormente.

Así pues, este Real Decreto constituye el marco legal más importante en materia de calidad de aire en España y servirá de referencia para los aspectos aquí tratados.

Por otro lado, la monitorización ambiental, sinónimo de medida, es el proceso por el cual se obtienen datos de concentraciones de los contaminantes atmosféricos en un determinado intervalo de tiempo, para posteriormente compararlos con los valores límite u objetivo establecidos. La monitorización se lleva a cabo fundamentalmente con dos tipos de procedimientos: mediante el empleo de sistemas que concentran las muestras durante cierto tiempo y posteriormente se analizan, o con equipos instrumentales de captación y análisis, que no requieren una concentración previa de la muestra o la requieren en periodos pequeños (en pocos segundos o minutos) proporcionando una información casi inmediata. Entre los sistemas del primer tipo, se encuentran los denominados muestreadores activos o pasivos. La diferencia fundamental entre ellos es que los primeros utilizan bombas de aspiración para captar la muestra, mientras en los pasivos -aplicable sólo a contaminantes gaseosos- la etapa de captación se realiza por difusión de las moléculas de contaminante desde el ambiente hacia un medio capaz de retenerlas. Estos sistemas se han venido utilizando desde hace varias décadas para medir las concentraciones de gases o vapores tóxicos en aire en ámbitos

laborales y en los últimos años también se ha extendido su aplicación a la medición de contaminantes en ámbitos urbanos. La principal ventaja de los sistemas pasivos frente a los activos es su menor coste y autonomía de funcionamiento, al no requerir bombas de aspiración y, por ello, la posibilidad de realizar muestreos simultáneos en numerosos emplazamientos. Sin embargo, su principal desventaja reside en necesitar tiempos de muestreo superiores a los activos para obtener suficiente masa para su posterior identificación analítica, aunque este inconveniente se está superando mediante técnicas de análisis que tienen límites de detección muy bajos.

Por su parte, los equipos instrumentales de análisis tienen la ventaja de proporcionar los valores de concentración en tiempos muy pequeños (desde pocos segundos a varios minutos, dependiendo del método de medida), disponiendo, en algunos casos, de límites de detección muy bajos, incluso inferiores a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sin embargo, son equipos de elevado coste y su complejidad obliga al mantenimiento por personal cualificado, lo que limita en gran medida la extensión de su utilización.

La innovación en la vigilancia de la contaminación del aire es de gran importancia para hacer frente a los cada vez mayores requerimientos de información sobre estos temas, lo que ha dado lugar a un número cada vez mayor de instrumentos más específicos y complejos.

Tanto el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, que traspone la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, como la antigua Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, establecen para cada contaminante atmosférico regulado el método de referencia que los Estados miembros deben aplicar para realizar sus mediciones (aunque también se pueden utilizar otros si se puede demostrar que generan resultados equivalentes a los propuestos). Estos métodos, basados en diversos principios físico-químicos, se integran generalmente en los equipos automatizados antes citados, que deben ser calibrados con procedimientos de referencia que garanticen un nivel de calidad aceptable de las medidas. Una de las diferencias fundamentales entre el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, y la anterior legislación son las características exigidas para los equipos de medida de los contaminantes regulados, cuyo estudio constituye uno de los objetivos de este Trabajo.

El correcto funcionamiento de los equipos de monitorización ambiental es fundamental para el conocimiento de la situación real, condicionada por el grado de cumplimiento de los valores límite u objetivo establecidos en la legislación, lo que permite delimitar las áreas problemáticas que deben ser objeto de análisis, detectar las causas responsables del incumplimiento de la normativa y proceder a la protección necesaria. En este sentido, los Estados miembros realizarán planes y programas de mejora de la calidad del aire, con el fin de respetar los citados valores límite u objetivo. Dentro de la información que recogen estos planes de mejora cabe destacar, entre otras, la descripción de las técnicas de evaluación empleadas, la detección de las principales fuentes de emisiones, los flujos emisivos de dichas fuentes, información sobre las medidas de mejora ya existentes, posibles medidas adicionales de control, etc. La normativa ambiental europea es cada vez más exigente en cuanto a los requisitos exigibles a los sistemas de monitorización ambiental.

**Como se comentó anteriormente, entre los contaminantes atmosféricos regulados en inmisión en Europa se encuentra el benceno.** La antigua Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, indicaba como método de medida para la determinación de esta especie la cromatografía de gases, aunque no hacía referencia a ninguna norma para su regulación. Sin embargo, **la Directiva 2008/50/CE**, de 21 de mayo, y **el Real Decreto 102/2011**, de 28 de enero, **en su anexo VII, establecen como método de referencia el descrito en la norma EN 14662:2005, que es de obligado cumplimiento para los analizadores que se comercialicen en la Unión Europea desde que esta Directiva entró en vigor, y derogó la Directiva 2000/69/CE, de 16 de noviembre, relativa al benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente.**

En España la norma EN 14662:2005 se traspuso en la UNE-EN 14662:2006 que está dividida de cinco partes, de las cuales tres desarrollan los métodos de análisis que establece la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, que son:

- i) UNE-EN 14662-1:2006: muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases.
- ii) UNE-EN 14662-2:2006: muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases.

iii) **UNE-EN 14662-3:2006: muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases *in situ*.**

Esta última, es el objeto de estudio de este Trabajo y tiene como principal cometido la evaluación de una serie de características de funcionamiento de los equipos utilizados para la determinación de benceno en aire, de modo que se verifique que se cumplen los criterios mínimos para asegurar la calidad de los datos. Al conjunto de todas las pruebas que la Norma expone, se le denomina ***Ensayo de Aprobación de Tipo***. Un analizador será de Tipo Aprobado si cumple todos los criterios de las pruebas que la Norma establece y **todos los analizadores empleados en la Unión Europea desde el 11 de junio del 2013 deben ser de Tipo Aprobado.**

## I.2 OBJETIVOS

En el presente Trabajo se pretende llevar a cabo las siguientes actuaciones:

- Diseñar y adecuar una cámara de atmósferas controladas para la realización del Ensayo de Aprobación de Tipo para los analizadores de benceno con muestreo automático por aspiración y análisis por cromatografía de gases, descrito en la Norma UNE-EN 14662-3:2006.
- Someter a dos analizadores de benceno de la misma marca y modelo, comúnmente utilizados en las estaciones de vigilancia ambiental europeas, al Ensayo de Aprobación de Tipo de acuerdo con la norma UNE-EN 14662-3:2006, así como evaluar las respuestas y la calidad de las medidas para conocer la adecuación del comportamiento de los equipos ensayados a los requisitos establecidos en la citada Norma.
- Discutir y proponer alternativas y mejoras a los procedimientos de ensayo y a las exigencias de la citada Norma, en función de las pruebas realizadas, con el fin de complementar el estudio del comportamiento del analizador y, en última instancia, proponer modificaciones en la redacción o contenidos al objeto de mejorar la calidad del fondo y forma de la Norma.
- Ensayar y discutir aspectos que han sido modificados en el nuevo Proyecto de Norma prEN14662-3:2013, comparándolos con la actual Norma vigente.
- Informar al Comité de Normalización Europeo (CEN) sobre los resultados encontrados, proponiendo modificaciones formales, operativas y conceptuales que contribuyan a la posible mejora de la próxima revisión normativa.

**CAPÍTULO II. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS  
REGULADOS EN CALIDAD DE AIRE EN LA UNIÓN EUROPEA Y ANÁLISIS DEL  
BENCENO EN AIRE AMBIENTE**



## II.1 LA ATMÓSFERA Y LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

### II.1.1 La Atmósfera

La atmósfera es la capa gaseosa que envuelve la Tierra, cuyo espesor ha sido fijado en aproximadamente 10.000 km [Yanovsky, 2015]. Su importancia es esencial para la vida en nuestro planeta, constituyendo, por un lado, la fuente de oxígeno y de dióxido de carbono para los seres vivos y aporta también el nitrógeno necesario para que las bacterias fijadoras lo incorporen al ciclo de la vida y, por otro, es el escudo protector frente a las radiaciones de alta energía procedentes del exterior. Hay diversas clasificaciones de los estratos de la atmósfera, si bien, la más tradicional y aceptada es la basada en la temperatura de cada uno de ellos, Figura II.1.1.1.

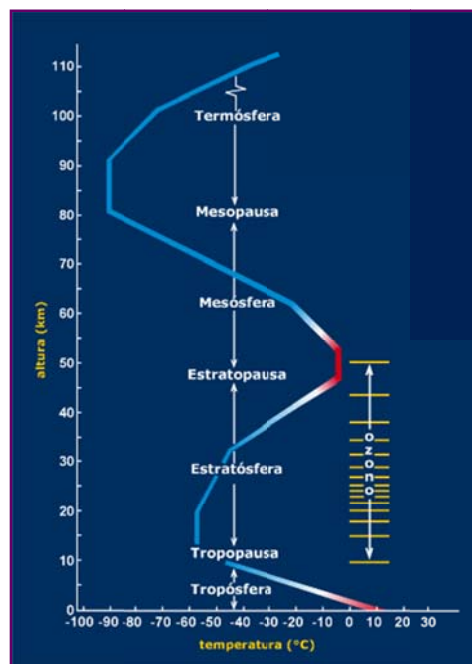


Figura II.1.1.1 - Capas de la atmósfera.

Fuente: [Departamento de Geofísica. Universidad de Chile].

De acuerdo con esta clasificación la troposfera es la capa más cercana a la tierra y se extiende hasta una altitud aproximada de 12 km. Esta capa contiene el 85% de la masa total de la atmósfera y es donde tienen lugar los fenómenos meteorológicos. Además, ésta es la región donde hay vida y en la cual se emiten los compuestos químicos producidos antropológicamente [Pérez Juárez, 2012]. A unos 10-12 km de

altura se alcanza una temperatura mínima de aproximadamente  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  que se considera el límite de la troposfera (comenzando la tropopausa). En esta región se concentran la mayoría de las sustancias contaminantes que se emiten a la atmósfera, entre ellas los compuestos orgánicos volátiles (COV), cuyo representante más característico es el benceno. Además, también se producen la mayoría de las reacciones en las que éstos participan.

Algunos de los principales contaminantes atmosféricos son sustancias que forman parte de la composición natural del aire pero cuyas concentraciones suelen ser irrelevantes desde el punto de vista de sus efectos físico-químicos o toxicológicos. En la Tabla II.1.1.1, se muestra la composición típica del aire “limpio”, formado mayoritariamente por nitrógeno y oxígeno, tres componentes minoritarios: argón, dióxido de carbono y vapor de agua (este último no incluido en la Tabla II.1.1.1) y otros compuestos trazas.

**Tabla II.1.1.1 - Composición del aire natural seco. Fuente: [Mendoza et al., 1998].**

Sustancia	Concentración (ppm)	Sustancia	Concentración (ppm)
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	$78 \cdot 10^4$	Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0.50
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	$20.9 \cdot 10^4$	Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	0.25
Argón (Ar)	9300	Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	~ 0.10
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	370	Monóxido de carbono (CO)	~ 0.10
Neón (Ne)	18.2	Xenón (Xe)	0.09
Helio (He)	5.2	Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	~ 0.01
Metano (CH <sub>4</sub> )	2.0	Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	0.02
Kriptón (Kr)	1.1		

En calidad de aire, los contaminantes que deben ser monitorizados en las redes de vigilancia atmosférica son: O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, materia particulada, HAP, Ni, Cr, Hg, Pb, As, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> y **benceno**.

A continuación, se detallan las características más importantes de estos contaminantes.

### II.1.2 Dióxido de azufre

Las fuentes naturales de emisión de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) son los volcanes, los cuales contribuyen alrededor de un 20% al total del dióxido de azufre de la atmósfera, y los procesos de descomposición de la materia orgánica. Por otro lado, las fuentes antropogénicas son, fundamentalmente, los procesos de producción de energía y generación de calor, puesto que el azufre se encuentra presente en la mayoría de los combustibles fósiles. Los combustibles de automoción procedentes del petróleo no constituyen una fuente grave de contaminación por SO<sub>2</sub> pues la mayor parte del azufre se elimina durante las operaciones de refino (desulfuración). La tostación de gangas sulfurosas constituye también una fuente importante de SO<sub>2</sub>, puesto que se lleva a cabo por oxidación con aire, con el fin de convertir los sulfuros en óxidos, que se reducen con mayor facilidad. En algunos casos, el dióxido de azufre formado se aprovecha para producir ácido sulfúrico, pero en otros se emite directamente a la atmósfera [Orozco et al., 2003].

Los efectos nocivos asociados a este contaminante sobre el medio ambiente y los materiales se deben principalmente a sus características ácidas, que se ven incrementadas cuando se oxida a trióxido de azufre que al reaccionar con agua se transforma en ácido sulfúrico, el cual genera lesiones de carácter local en las plantas y ataque químico en materiales de construcción, siendo el principal responsable de la lluvia ácida. Sobre el ser humano provoca irritación de nariz y garganta extendiendo su acción al tracto respiratorio medio conforme aumenta su concentración [Mendoza et al., 1998].

El método de referencia para la medición de dióxido de azufre es el que se describe en la norma UNE-EN 14212:2012 «Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta» [Real Decreto 102/2011].

### II.1.3 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es el contaminante más abundante y uniformemente distribuido en la troposfera. Su principal origen natural es la oxidación del metano y, puesto que todo el metano de la atmósfera se produce por descomposición anaerobia de la materia orgánica, cabe afirmar que estos procesos constituyen los mecanismos precursores más importantes de este contaminante. La formación antropogénica es,

generalmente, el resultado de los siguientes procesos: i) combustión incompleta de compuestos de carbono, ii) reacción a elevada temperatura entre el CO<sub>2</sub> y materiales que contienen carbono y iii) disociación del CO<sub>2</sub> a temperaturas altas.

El efecto tóxico más importante del CO es el originado sobre aquellos animales que tienen sistemas respiratorios en los que la hemoglobina actúa como agente transportador de oxígeno. El CO tiene una afinidad alrededor de 200 veces mayor que el O<sub>2</sub> por la molécula de hemoglobina, lo que implica que, incluso a concentraciones de CO relativamente bajas, se forma un exceso de carboxihemoglobina (HbCO) en lugar de oxihemoglobina (HbO<sub>2</sub>), lo que se traduce en una deficiente aportación de oxígeno a las células. Sobre la vegetación y microorganismos asociados parece improbable un impacto significativo de este contaminante [Orozco *et al.*, 2003].

El método de referencia para la medición de monóxido de carbono es el que se describe en la norma UNE-EN 14626:2013 «Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de monóxido de carbono por espectrometría infrarroja no dispersiva» [Real Decreto 102/2011].

#### **II.1.4 Materia particulada**

Las fuentes naturales primarias de materia particulada más importantes son el polvo levantado y transportado por el viento, los aerosoles marinos, las emisiones volcánicas y los incendios forestales. Los ciclos del carbono, azufre y nitrógeno, así como la transformación de gases en partículas constituyen fuentes naturales secundarias. La vegetación, por su parte, emite grandes cantidades de hidrocarburos, en particular compuestos terpénicos, que intervienen en reacciones fotoquímicas, que producen una gran cantidad de partículas pequeñas (con diámetros inferiores a 0.1 μm). La transformación de los compuestos gaseosos de nitrógeno, (amoníaco, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno, entre otros) en aerosoles constituye otra fuente. Las emisiones antropogénicas más importantes se producen en los procesos de combustión para obtener energía, las actividades industriales y la incineración de residuos [Orozco *et al.*, 2003]. En función de su tamaño se distinguen las partículas inhalables, de tamaño medio inferior a 10 μm, denominadas PM<sub>10</sub> y dentro de ellas las respirables con tamaños medios inferiores a 2.5 μm, denominadas PM<sub>2.5</sub> (partículas finas). Las PM<sub>0.1</sub> se refieren a partículas ultra finas con diámetros aerodinámicos medios de 0.1 μm.

La materia particulada tiene efectos nocivos sobre la salud, especialmente en el aparato respiratorio. Las partículas  $PM_{2.5}$ , por llegar más profundamente a los pulmones dado su menor tamaño, tienen efectos más perniciosos que sus equivalentes  $PM_{10}$ . Las partículas ambientales son las responsables de un importante grupo de enfermedades, que provocan principalmente bronquitis y asma. Estudios recientes, estiman que en España se producen 16000 muertes “prematuras” al año como consecuencia de la contaminación atmosférica, siendo las partículas uno de los grupos más importantes, junto con el ozono y el dióxido de nitrógeno. La regulación de los niveles de partículas de tamaño inferior a  $2.5 \mu m$  es uno de los aspectos novedosos que contempla la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, al reconocerlas como responsables de muchas de las afecciones respiratorias citadas.

El método de referencia para la toma de muestras y la medición de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  es el que se describe en la norma UNE-EN 12341:2015 «Calidad del aire. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica  $PM_{10}$  o  $PM_{2.5}$  de la materia particulada en suspensión» [Real Decreto 102/2011].

### II.1.5 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Se forman como consecuencia de la combustión incompleta de materia orgánica y están presentes en concentraciones significativas en los combustibles fósiles de alto peso molecular (gasoil, fuel) y en el carbón, principalmente, así como en los alquitranes y los asfaltos. Las fuentes de emisión de hidrocarburos policíclicos aromáticos incluyen los procesos de producción de energía en las centrales termo eléctricas, las calefacciones de gasóleo, la incineración de materia orgánica, el tráfico, los incendios forestales y el humo del tabaco. Algunos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos más conocidos (benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(b)fluoranteno) presentan suficientes evidencias de carcinogenicidad en humanos y animales [Orozco *et al.*, 2003].

El método de referencia para la medición de las concentraciones de benzo(a)pireno en el aire ambiente es el que se describe en la norma UNE-EN 15549:2008 «Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente» [Real Decreto 102/2011]. Los demás HAP se determinan siguiendo la misma metodología que el benzo(a)pireno, descrita en la norma anterior.

### II.1.6 Níquel, cromo, mercurio, plomo y arsénico

Son elementos que se encuentran en la composición natural de rocas y minerales y pueden emitirse a la atmósfera como resultado de erupciones volcánicas, o por fuentes de aguas termales. Algunos compuestos de estos metales no son degradables y pueden acumularse en la cadena trófica, lo que origina que, a pesar de encontrarse en concentraciones muy bajas en el ambiente, puedan acumularse progresivamente en plantas o animales, hasta desencadenar sus efectos tóxicos. La contaminación por plomo procedente de las gasolinas de automoción ha disminuido considerablemente desde que se ha sustituido por otras sustancias antidetonantes, como el metil tert-butil éter (MTBE), en las llamadas gasolinas sin plomo, aunque siguen conteniendo trazas de este metal [Orozco *et al.*, 2003]. Por lo general, los metales atacan el sistema nervioso e inmunológico, inhiben la síntesis de la hemoglobina, dañan el tracto gastrointestinal y el sistema reproductor y algunos son carcinógenos y teratógenos [Mendoza *et al.*, 1998].

El método de referencia para la medición de las concentraciones de plomo, arsénico, cadmio y níquel en el aire ambiente es el que se describe en la norma UNE-EN 14902: 2006 «Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> de la materia particulada en suspensión». El método de referencia para la medición de las concentraciones de mercurio gaseoso total en el aire ambiente es un método automatizado basado en la espectrometría de absorción atómica o en la espectrometría de fluorescencia atómica, norma UNE-EN 15852:2010 «Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la determinación de mercurio gaseoso total» [Real Decreto 102/2011].

### II.1.7 Óxidos de Nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno más comunes en la atmósfera son el amoníaco, algunos óxidos de nitrógeno y el ácido nítrico. De ellos, el amoníaco (NH<sub>3</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) son constituyentes naturales del aire, pero la acción del hombre ha generado otros óxidos, principalmente óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Los dos últimos intervienen activamente en la química troposférica y sus concentraciones están reguladas en inmisión. Las fuentes naturales de óxidos de nitrógeno son los incendios forestales, procesos anaeróbicos en el suelo y descargas eléctricas en las tormentas. Las fuentes antropogénicas son principalmente los procesos de combustión

(combustibles fósiles, biomasa) a altas temperaturas y, en menor medida, algunas actividades industriales (producción de ácido nítrico y procesos de nitración).

El óxido nítrico (NO) a elevadas concentraciones irrita los ojos y el tracto respiratorio, pudiendo ocasionar edema pulmonar e incluso la muerte. Es un compuesto poco reactivo, pero se combina con el oxígeno a temperatura ambiente para formar NO<sub>2</sub>. El óxido nítrico reacciona también con el ozono, para dar oxígeno y NO<sub>2</sub>, constituyendo uno de los sumideros de ozono troposférico más importante. [Delgado, 2004].



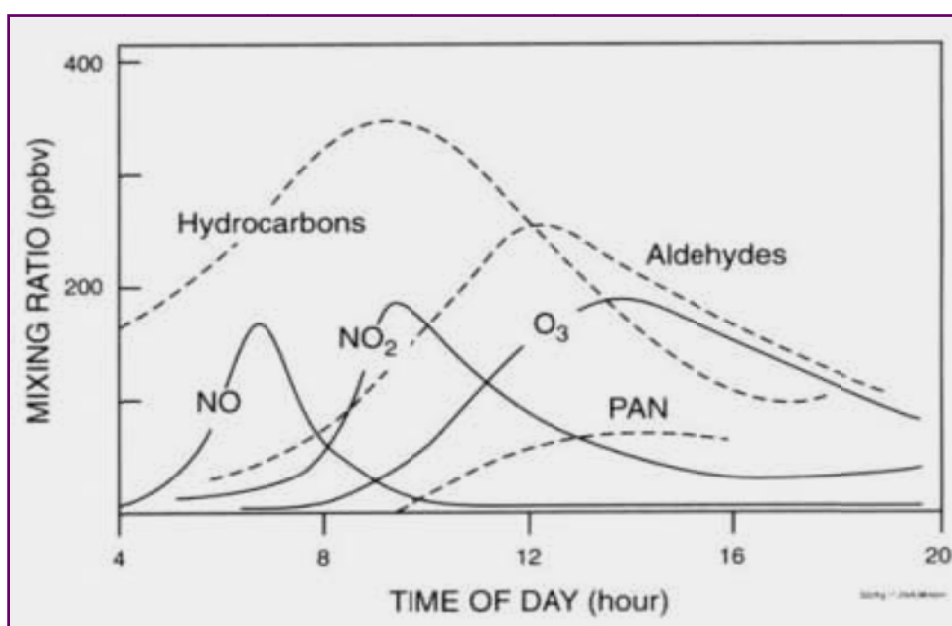
Por otro lado, la fotólisis del dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) origina la formación de átomos de oxígeno, y consecuentemente la de ozono [Delgado, 2004]. A bajas concentraciones no produce efectos de consideración [Fenger *et al.*, 1999] pero cuando se supera una concentración media de 190 µg/m<sup>3</sup> en el 40% de los días, aumenta la frecuencia de las infecciones de las vías respiratorias [Samet y Utell, 1990; Fenger *et al.*, 1999]. Sobre el medio ambiente cabe citar su gran importancia en la formación del smog fotoquímico siendo el precursor del nitrato de peroxiacetilo (PAN, peroxyacetyl nitrate), el cual es un potente irritante de las vías respiratorias y los ojos y tóxico para las plantas [Esteve Cano, 1999]. Asimismo, es el principal precursor del ozono troposférico sobre todo en primavera y comienzo del verano.

El método de referencia para la medición de dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno es el que se describe en la norma UNE-EN 14211:2013 «Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia» [Real Decreto 102/2011].

### II.1.8 Ozono

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno, caracterizado por su elevado potencial oxidante. En la troposfera está considerado como uno de los contaminantes más importantes y algunos estudios apuntan a incrementos globales de los niveles de este compuesto entre el 1 y el 2% anual [Solomon, 2000]. Es un contaminante secundario

ya que no es vertido directamente a la atmósfera sino que se forma principalmente a partir del dióxido de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles, mediante reacciones fotoquímicas provocadas por la luz solar. El conjunto de especies primarias y secundarias formado por estos procesos es conocido como el ya citado smog fotoquímico [Baird, 2001]. En la Figura II.1.8.1 se muestra la secuencia típica del smog fotoquímico. En las ciudades, los precursores del ozono comienzan a acumularse a primeras horas de la mañana, por el intenso tráfico habitual, pero el máximo de ozono no se alcanza hasta las primeras horas de la tarde. Estos contaminantes se transportan por el viento y pueden afectar entornos rurales alejados de las áreas metropolitanas [Manahan, 1994].



**Figura II.1.8.1 - Evolución de la composición química en un episodio de smog fotoquímico. Fuente: [Godoy, 1995].**

Como mecanismos naturales de generación de ozono troposférico cabe citar la difusión del compuesto procedente de la estratosfera, la formación a partir de oxígeno atómico que puede generarse directamente por fenómenos eléctricos durante las tormentas o por la presencia natural de los citados precursores debida a incendios forestales, producción de metano por descomposición de materia orgánica y la emisión de hidrocarburos por la vegetación, como isoprenos y terpenos. Mientras que los precursores citados estén a bajas concentraciones, la generación de ozono se mantiene en niveles aceptables (21 a 64  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en condiciones normales, lo que supone una concentración del 17 al 50% del valor objetivo para la protección de la salud humana) con los máximos en primavera y verano. Las actividades antropogénicas más



importantes que originan indirectamente ozono son todas aquellas que dan lugar a los precursores antes citados, asociadas fundamentalmente a procesos de combustión a elevadas temperaturas. Cabe añadir que la formación de  $O_3$  es un proceso complejo que depende de muchos factores, en los que se incluye la concentración de los precursores, la relación entre sus concentraciones, la intensidad de la luz solar, la dinámica del mezclado atmosférico y la reactividad de los precursores orgánicos [Warneck, 1988].

En concreto, la formación de ozono debida exclusivamente a los óxidos de nitrógeno está limitada por la concentración total del dióxido de nitrógeno, es decir, cuanto menor sea dicha concentración menor será la formación de oxígeno atómico por disociación de la molécula de  $NO_2$  y, por ende, la de ozono. Pero en el aire de las ciudades o en las zonas industriales coexisten óxidos de nitrógeno y COV. Estos últimos se transforman en radicales peroxi ( $ROO\cdot$ ) que a su vez oxidan al NO y distorsionan el ciclo visto en la ecuación II.1.7.2, aumentando la concentración del ozono generado:



Las numerosas reacciones químicas y fotoquímicas donde intervienen los COV dependen de las especies de partida, siendo diferentes si se trata de hidrocarburos saturados, insaturados, aldehídos, etc. También el monóxido de carbono y el metano intervienen como precursores del ozono pero las velocidades de las reacciones iniciales son más lentas que las correspondientes a las otras especies citadas.

A diferencia del efecto beneficioso del ozono en la estratosfera, su presencia en la subcapa biosférica es perjudicial, debido al fuerte carácter oxidante del compuesto. Al respirar aire contaminado con ozono se produce el ataque oxidante que erosiona gravemente los tejidos. Este efecto le confiere características tóxicas irritativas. Asimismo, a diferencia de otros irritantes del tracto respiratorio, el ozono es poco soluble en agua, por lo que su incidencia no se limita a la zona superior de dicho tracto (como es el caso de la mayoría de los gases ácidos o básicos y de otros oxidantes hidrosolubles que afectan principalmente a la nariz, boca y garganta) sino que alcanza las zonas más profundas del aparato respiratorio -bronquios, bronquiolos y alvéolos-, debido a su escasa solubilidad en agua.

Las plantas y, en general, los vegetales son más sensibles al ozono que los animales superiores [Fenger *et al.*, 1999], provocando clorosis, motas, y necrosis foliar [Health Canada, 1999], y sobre las masas arbóreas se manifiesta mediante una reducción de la función fotosintética y por daños visibles en las hojas. Además, daña también materiales de muchos tipos, afectando tanto su funcionalidad como su estética.

El método de referencia para la medición de ozono es el que se describe en la norma UNE-EN 14625:2013 «Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta» [Real Decreto 102/2011].

## II.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

### II.2.1 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son unos de los contaminantes más comunes en el medio ambiente. En función de su estructura química se agrupan principalmente en: alcanos, alquenos y alquinos, aldehídos y cetonas y compuestos aromáticos (benceno, tolueno y sus derivados alquilados y halogenados) entre otros.

Son sustancias volátiles, tóxicas, liposolubles e inflamables, siendo estas características las responsables de sus efectos sobre la salud y el medio ambiente:

- i) Volatilidad: son sustancias gaseosas en condiciones normales o proceden de la evaporación de líquidos de bajo punto de ebullición siendo la inhalación la vía de entrada más importante en los seres superiores.
- ii) Toxicidad: las propiedades tóxicas dependen de cada compuesto y de las condiciones de exposición. A corto plazo pueden causar reacciones alérgicas o mareos y en exposiciones más prolongadas se relacionan con lesiones neurológicas y otros efectos sobre el sistema nervioso central como irritabilidad, falta de memoria, dificultad de concentración, etc.
- iii) Liposolubilidad: son moléculas orgánicas y por lo tanto son liposolubles, presentando afinidad por las grasas y se acumulan en los tejidos grasos del cuerpo humano.
- iv) Inflamabilidad: generalmente son compuestos inflamables, es decir que arden con facilidad en contacto con el aire, aunque se requieren concentraciones muy elevadas (a nivel de porcentajes).

La Agencia de Protección de Medio Ambiente (EPA, Environmental Protection Agency) de los Estados Unidos y la Organización Mundial de la Salud (OMS) definen los COV como compuestos orgánicos con 15 o menos átomos de carbono en su estructura, que tengan una presión de vapor superior a 0.01 kPa a 293 K, con un punto de ebullición inferior a 260 °C en condiciones de presión atmosférica. Se excluyen el metano, el CO, el CO<sub>2</sub> y los compuestos organometálicos [Kotzias *et al.*, 1993]. En la legislación europea también se recogen distintas definiciones para los COV. Así, la Directiva 2010/75/CE, de 24 de noviembre, sobre *las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)* define los COV como todo compuesto orgánico, así como la fracción de creosota, que tenga a 293,15 K una presión de vapor de

0.01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso de aquel. Mientras que la definición de la Directiva 2008/50/CE, de 28 de mayo, es más pragmática y los define como compuestos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar.

Debido a su elevada presión de vapor estos compuestos se encuentran en la atmósfera en fase gas, aunque también pueden sufrir algún proceso de adsorción sobre el material particulado.

Como ya se ha descrito, los COV pueden ser emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas o naturales y de fuentes antropogénicas, es decir, dependientes de la actividad humana. Las fuentes de emisión biogénicas más importantes son la vegetación (los terpenos son los más representativos), los océanos, los suelos y sedimentos, los depósitos geológicos de fósiles, la descomposición microbiana de material orgánico y las emisiones procedentes de los volcanes [Guenther *et al.*, 1995]. Las fuentes antropogénicas están más localizadas que las biogénicas y se dividen en fuentes estacionarias y fuentes móviles. Entre las fuentes estacionarias destacan las derivadas de usos domésticos (pinturas, humo del tabaco, empleo de calefacción, uso de productos químicos, barnices, productos de higiene personal, cosméticos...) [Warneck, 1988; Friedrich *et al.*, 1999], de usos comerciales e industriales (fabricación de disolventes, de pinturas, de calzado, la industria siderúrgica, la industria del lavado en seco, refinerías e industrias petroquímicas, etc.) y de los procesos de obtención de energía, como emisiones de centrales térmicas. Las emisiones procedentes del tráfico rodado constituyen la principal contribución de COV por fuentes móviles [Pankow, 2003]. Las emisiones de COV, tanto de origen natural como antropogénico, se distribuyen entre la atmósfera, las aguas, los suelos y los sedimentos. La atmósfera es la principal receptora de las emisiones gaseosas mientras que aguas y suelos lo son de las descargas de los efluentes líquidos.

La necesidad de vigilar las concentraciones de COV en el aire ambiente deriva de tres factores:

- Su propia toxicidad intrínseca.
- El papel clave que los más reactivos juegan en la formación de oxidantes fotoquímicos.

- Su importancia como precursores de partículas finas en áreas urbanas, especialmente los hidrocarburos aromáticos y sus productos de oxidación.

Como se indica en el apartado II.1.8, cuando los COV se mezclan en aire con óxidos de nitrógeno, reaccionan para formar ozono, produciendo lo que se conoce como smog fotoquímico. En muchas ciudades es el principal problema de contaminación. Esta mezcla de contaminantes de origen primario (NO<sub>x</sub> e hidrocarburos volátiles) con otros secundarios (ozono, peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.) que se forma por reacciones producidas por la luz solar al incidir sobre los primeros oscurece la atmósfera dejando un aire teñido de color marrón rojizo cargado de componentes perjudiciales para los seres vivos [Whittaker *et al.*, 2004]. Aunque prácticamente en todas las ciudades del mundo hay problemas con este tipo de contaminación, es especialmente importante en las que están en lugares con clima seco, cálido y soleado y con elevada actividad de tráfico de vehículos. El verano es la peor estación para este tipo de contaminación y, además, algunos fenómenos climatológicos, como las inversiones térmicas, pueden agravar este problema en determinadas épocas ya que dificultan la renovación del aire y la eliminación de los contaminantes.

Por último, algunos COV son gases de efecto invernadero activos que pueden contribuir al cambio climático. Existen evidencias de que las reacciones de COV con radicales OH<sup>\*</sup> pueden aumentar indirectamente la concentración global de metano, pues la principal vía de eliminación de este compuesto es su reacción con el radical OH<sup>\*</sup> pero, al ser consumido por los COV, no queda disponible suficiente cantidad para reaccionar con aquel [Navazo *et al.*, 2005].

### **II.2.2 Benceno, Tolueno y Xilenos**

Los BTX son una fracción aromática de los compuestos orgánicos volátiles que se caracteriza por encontrarse en forma de vapor a temperatura ambiente y por ser insoluble en agua pero muy soluble en muchas sustancias orgánicas. Este alto poder disolvente hace que dichos compuestos, sobre todo tolueno y xilenos, sean muy requeridos por la industria [ATSDR, 2007a].

Los BTX pueden proceder de fuentes naturales (incendios forestales o emisiones volcánicas) o antropogénicas, siendo estas últimas las más importantes. El hecho de que se encuentren de manera natural en el petróleo y en sus derivados hace que la mayoría

de procesos de combustión de hidrocarburos (tanto ligados a la industria como al tráfico rodado) sean importantes fuentes de emisión. A estas fuentes hay que añadir los procesos industriales que los emplean como intermediarios para la fabricación de otros productos, así como el humo del tabaco [Hinwodd *et al.*, 2006].

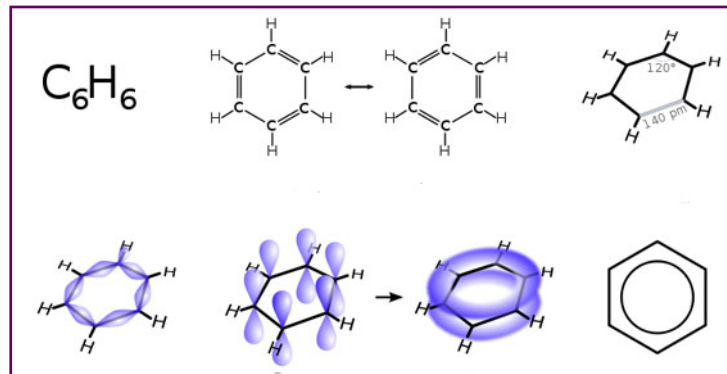
Según la Evaluación de la exposición a BTX en la población del Campo de Gibraltar (2008) de la Consejería de Salud de la Junta de Andalucía, los riesgos para la salud asociados a la exposición ocupacional a BTX han sido analizados ampliamente pero existen dudas de si los efectos adversos pueden ser extrapolables a los casos de exposiciones ambientales prolongadas a bajas dosis, en especial en la población infantil, dada su alta vulnerabilidad a los efectos tóxicos de los contaminantes ambientales.

De todos ellos interesa destacar **el benceno por su especial toxicidad, por ser el único COV regulado en inmisión y por constituir el objeto directo de esta Tesis.**

### II.2.3 Benceno

El benceno, conocido también como benzol, es un líquido incoloro que se evapora rápidamente [ATSDR, 2007b], aromático y con sabor ligeramente amargo, similar al de la hiel, que fue descubierto en 1825 por el científico inglés Michael Faraday como uno de los componentes de un aceite que recogió de las tuberías del gas del alumbrado. Es un hidrocarburo poliinsaturado de fórmula molecular  $C_6H_6$ , con forma de anillo (se le llama anillo bencénico o aromático) y que puede considerarse una forma poliinsaturada del ciclohexano.

En el benceno cada átomo de carbono ocupa el vértice de un hexágono regular, ocupando dos valencias con los dos átomos de carbono adyacentes, una tercera valencia con un átomo de hidrógeno y la cuarta denominada 'oculta' que forma el doble enlace conjugado (según la teoría de orbitales moleculares), de modo que la estructura molecular adquiere una gran estabilidad y elasticidad y es de gran importancia en química orgánica. El primero en formular la teoría de la estructura de anillo y representarla de esa manera fue el químico alemán August Kekulé Von Stradonitz, en 1865. Más tarde, fue el Premio Nobel de Química, Linus Pauling, quien consiguió encontrar el verdadero origen de su comportamiento, la resonancia o mesomería, en la cual ambas estructuras de Kekulé se superponen.



**Figura II.2.3.1– Anillo, resonancia y orbitales del benceno.**

**Fuente: [IESDM, 2015].**

Normalmente se representa como la última imagen de la Figura II.2.3.1, es decir, un hexágono regular con un círculo inscrito para hacer notar que los tres dobles enlaces del benceno están deslocalizados, dissociados y estabilizados por resonancia. Es decir, no "funcionan" como un doble enlace normal sino que al estar alternados, proporcionan a la molécula unas características especiales. Cada carbono presenta en el benceno hibridación  $sp^2$ . Estos híbridos se usan tanto para formar los enlaces entre carbonos como los enlaces entre los carbonos y los hidrógenos. Cada carbono presenta además un orbital  $P_z$  adicional perpendicular al plano molecular y con un electrón alojado en su interior, que se usa para formar enlaces pi.

Las propiedades físico-químicas más destacadas del benceno se indican en la Tabla II.2.3.1:

**Tabla II.2.3.1. Propiedades físico-químicas del benceno.**

Fuente: [ICPS, 2005].

PROPIEDADES	
Fórmula empírica:	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Masa molecular relativa:	78.12 g
Densidad:	0.879 g/cm <sup>3</sup>
Densidad relativa del gas:	2.7
Punto de ebullición:	80.1 °C
Punto de fusión:	5.5 °C
Presión de vapor a 20 °C:	102 hPa
Punto de inflamación:	-11 °C
Temperatura de autoignición:	498 °C
Límites de explosividad:	1.2-8.0% en volumen en aire
	En agua: 1.79 g/l (a 25 °C)
Solubilidad:	Liposoluble
	Miscible en acetona, éter, alcohol y cloroformo.

Respecto a sus peligros físicos el benceno es una sustancia altamente inflamable, y sus vapores forman mezclas explosivas con gran facilidad. Asimismo, cuando se quema benceno, se pueden formar componentes inquemados de carácter tóxico.

#### II.2.4 Fuentes de emisión del benceno

La fuente más importante de benceno es la combustión incompleta de combustibles [Fortin, 2005; Harley, 2006]. Las emisiones más importantes son las debidas a los escapes de los vehículos dadas las continuas alteraciones del régimen circulatorio (paradas y aceleraciones) que afectan a la eficacia de la combustión en los motores [Runion, 1975; Walker, 1976]. En Europa, el 80-85% de las emisiones de benceno son debidas al tráfico de vehículos [EEA, 2012]. El benceno está presente en el crudo de petróleo y dado su punto de ebullición se encuentra principalmente en las gasolinas de automoción, por lo que se producen emisiones importantes de dicho compuesto por evaporación de estos combustibles en los vehículos y en las estaciones de servicio durante el llenado de los depósitos de los mismos y de los tanques de almacenamiento. Estas pérdidas, unidas a los derrames accidentales, son la principal causa de la contaminación en el entorno próximo a las mismas.



Otra fuente a destacar puede ser la calefacción doméstica. Su contribución es pequeña (aproximadamente 5%), aunque con patrones geográficos marcados. En este sentido, la combustión de madera con fines energéticos puede ser una importante fuente local de benceno [Hellen *et al.*, 2008].

Asimismo, se utiliza como materia prima para la fabricación de tintes, detergentes, plásticos y explosivos, en aplicaciones como disolvente de lacas, ceras y aceites, aunque su contenido máximo está limitado, y en la síntesis de otros compuestos aromáticos.

**Tabla II.2.4.1 –Contribución de las principales fuentes de emisión de benceno antropogénicas en Europa. Fuente: [Sarigiannis, 2011]**

Fuente	Porcentaje (%)
Tráfico de vehículos	80-85
Refinerías de petróleo	0.3-1.5
Distribución de combustible	2.6-6
Industria química	1.3-13
Calefacción doméstica	3-7
Uso de disolventes	1-4

La eliminación del benceno de la atmosfera ocurre principalmente a través de la degradación fotoquímica de dicha molécula por reacción con el radical OH<sup>•</sup>, lo cual contribuye a la formación de ozono y genera productos de reacción como el fenol o el glioxal, aunque la reactividad química del benceno es relativamente lenta. La vida media y el tiempo de residencia en la atmósfera del benceno en aire, es de 12 y 8 días respectivamente, suficiente para que el benceno sea transportado largas distancias [EEA, 2012].

Por otra parte, en nuestro país, el Inventario Nacional de Emisiones Contaminantes a la Atmósfera publicado en 2011 no contempla el benceno de forma individualizada, pero sí el conjunto de los compuestos orgánicos volátiles distintos del metano (COVNM).

### II.2.5 Toxicología del benceno

La principal vía de entrada en el organismo es la respiratoria, por ello el humo del tabaco representa una de las principales fuentes de exposición personal [Ballesta *et al.*, 2008]. También puede incorporarse por ingestión de ciertos alimentos y agua contaminada e incluso por vía cutánea debido al contacto directo con benceno líquido o con otros productos que lo contienen, como la gasolina, pero son sólo fuentes de entrada menores [EEA, 2012].

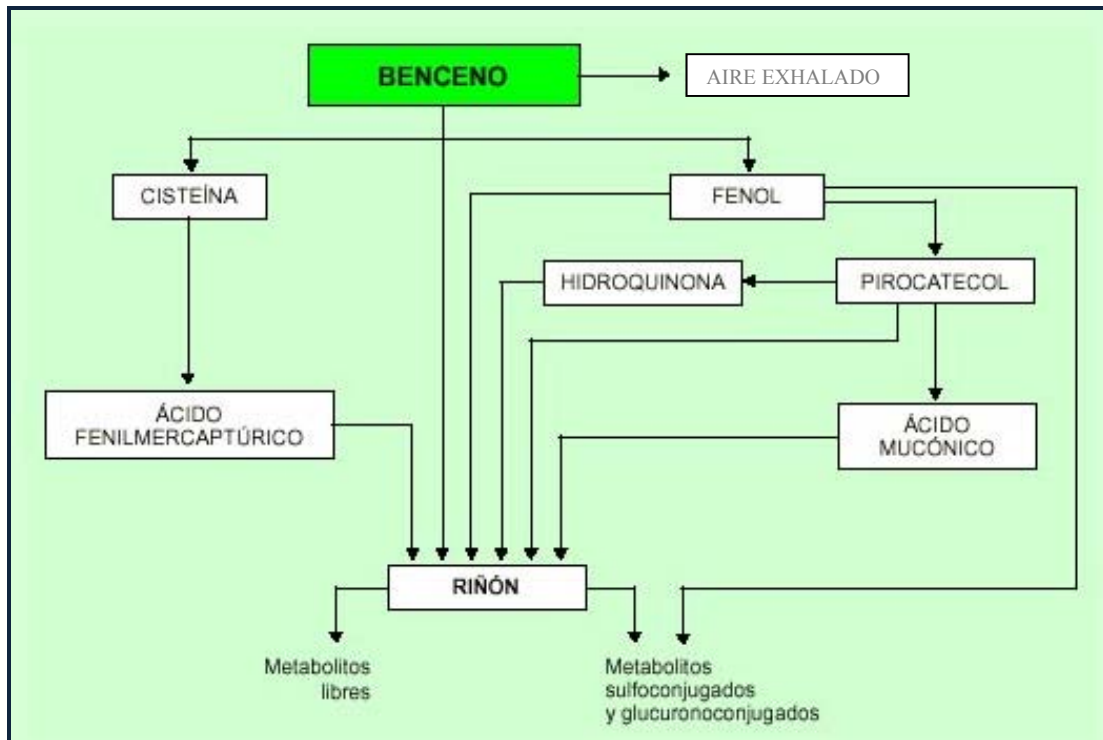
Según la Agencia Para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry) y la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, Environmental Protection Agency) de los Estados Unidos, sólo un 50% de la dosis inhalada se absorbe (EPA, 2002; ATSDR, 2007), de manera que la dosis por inhalación para una actividad concreta responde a la siguiente ecuación:

$$\text{Dosis absorbida } (\mu\text{g}/\text{h}) = \text{Concentración en aire } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{Caudal respiratorio } (\text{m}^3/\text{h}) \times \text{fracción absorbida } (0.5)$$

Después de su absorción, parte del benceno es eliminado inalterado en la orina (menos del 1%) y en el aire expirado (10 a 50% según la actividad física y la importancia del tejido adiposo). El resto es biotransformado.

La biotransformación del benceno se produce principalmente en el hígado y depende básicamente del sistema enzimático del citocromo P-450 IIE1 [Nakajima *et al.*, 1990; Chepiga *et al.*, 1991]. En el ser humano el metabolito urinario predominante es el fenol, que aparece sobre todo como éter conjugado con sulfato, a niveles inferiores a 480  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , concentración a la cual se detectan glucurónidos.

Los estudios llevados a cabo parecen demostrar que la toxicidad del benceno se debe a la interacción de varios metabolitos bencénicos formados tanto en el hígado como en la médula ósea y el bazo [Longacre *et al.*, 1981; Sun *et al.*, 1990] por oxidación a fenol, quinol y catecol, que se excretan en la orina en forma de sulfatos y glucuronatos.



**Figura II.2.5.1 - Esquema del metabolismo del benceno.**

Fuente: [INSHT, 2015].

La metabolización y eliminación del benceno es rápida. La excreción de los metabolitos se completa generalmente dentro de las 24-48 horas después de una exposición única, lo que representa una vida media biológica inferior a las 12 horas. Sin embargo, los tejidos adiposos pueden retener una pequeña cantidad de benceno durante varios días después del final de la exposición [Santoyala Martínez *et al.*, 2003].

## II.2.6 Efectos del benceno y riesgo de exposición

En cuanto a los efectos sobre la salud humana, es sabido que una exposición de larga duración puede producir efectos perniciosos en la médula ósea, disminución de los glóbulos rojos, lo que conduce a anemia, y daños en el sistema inmunitario, aumentando la probabilidad de infecciones y disminuyendo las defensas antitumorales. Exposiciones al benceno se relacionan también con cambios genéticos en humanos y animales e incluso presenta efectos teratogénicos a niveles de 10 ppm en aire en exposiciones prolongadas. La ingestión de alimentos o bebidas que contienen niveles altos de benceno puede producir vómitos, irritación del estómago, mareo, somnolencia, convulsiones, aceleración del latido del corazón, coma y la muerte. Si se derrama benceno sobre la piel, se puede sufrir enrojecimiento y ulceración y el contacto de benceno con los ojos puede causar irritación y daño de la córnea.

El efecto más significativo de una exposición prolongada al benceno son los daños en el material genético de las células, lo cual puede causar cáncer [EEA, 2012]. Es por ello que el benceno es catalogado como un reconocido carcinógeno humano con categoría A por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer [IARC, 1997] y su exposición puede causar leucemia [Baeza, 2000].

Duarte-Davidson *et al.* (2001) sostienen que la concentración más baja a la que se observa un incremento de la incidencia de leucemia no linfocítica entre trabajadores está en el rango de 32 a 80 mg/m<sup>3</sup> y que a concentraciones más bajas no hay evidencia cierta de riesgo de cáncer. Los estudios epidemiológicos sugieren que no hay riesgo de leucemia en la población general a concentraciones de 3.7 a 42 mg/m<sup>3</sup> o que, al menos, no se puede detectar incidencia significativa con las metodologías epidemiológicas convencionales.

En este sentido, la Organización Mundial de la Salud estimó el riesgo unitario para el benceno en un valor de  $1 \cdot 10^{-6}$  casos/( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) · habitante, lo cual significa un aumento de casos de cáncer por cada  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de concentración de benceno en aire, por cada millón de habitantes [OMS, 2008].

Por otro lado, la mayoría de la población está expuesta diariamente a cantidades pequeñas de benceno al aire libre, en el trabajo y en el hogar. La exposición ocurre principalmente a través de la inhalación de aire que contiene benceno. Las personas que viven en zonas urbanas o en áreas industriales generalmente están expuestas a niveles de benceno más altos que las que viven en áreas rurales y los niveles de benceno en el hogar generalmente son más altos que al aire libre. Esto se observa en un estudio llevado a cabo por Baeza (2000) donde se miden niveles muchos más elevados de benceno, tolueno y xilenos en el interior de numerosas viviendas que los detectados en los exteriores próximos a las mismas, por lo que se cree que son debidos a la utilización de productos para aplicaciones domésticas.

Además, aquella parte de la población que vive cerca de ciertas instalaciones industriales (refinerías de petróleo o industrias petroquímicas) o de estaciones de servicio puede estar expuesta a concentraciones mayores de benceno.

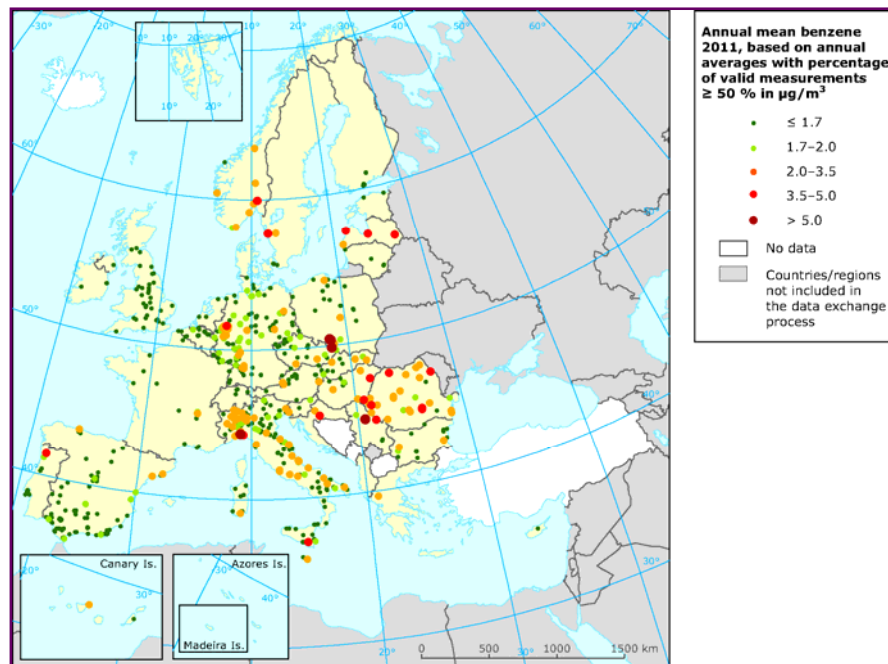
En este contexto, la población laboral que manufactura o usa benceno puede estar expuesta a los niveles más altos. Estas ocupaciones incluyen: petroquímica, refinerías de petróleo y manufactura de carbón de hulla y coque, fabricación de neumáticos y almacenaje y transporte de productos de petróleo que contienen benceno. Otras personas que pueden estar expuestas al benceno en el trabajo son los trabajadores en hornos de coque en la industria del acero, en imprentas, industrias de caucho, fabricantes de calzado, técnicos de laboratorios, bomberos y empleados de estaciones de servicio.

En España, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) considera al benceno como un agente cancerígeno humano (C1A) y posible mutagénico humano (M1B) y se le asigna un valor límite ambiental de exposición diaria (VLA ED para 8 horas/día o 40 horas/semana) de 1  $\mu\text{mol/mol}$ , equivalente a 3.25  $\text{mg/m}^3$ . También dispone de valores límite biológicos (VLB) referidos a los indicadores biológicos siguientes: ácido S-fenilmercaptúrico en orina 0.045  $\text{mg/g}$  de creatinina; ácido t,t-mucónico en orina 2  $\text{mg/litro}$ ; benceno total en sangre 5  $\mu\text{g/litro}$ , todos ellos medidos al final de la jornada laboral [INSHT, 2014].

Respecto a las plantas, concentraciones altas de benceno en la atmósfera ( $>50 \text{ mg/m}^3$ , 30 min) tienen un efecto letal. En el agua para riego, el benceno en bajas concentraciones estimula el crecimiento de las plantas y la formación radicular. En cambio las concentraciones que se aproximan a la saturación inhiben el crecimiento.

### **II.2.7 Evaluación del benceno en aire ambiente**

En Europa el benceno es medido en un número relativamente pequeño de estaciones de vigilancia, en comparación con otros contaminantes atmosféricos. En muchas de estas localizaciones los valores medios anuales de benceno están por debajo del umbral inferior de evaluación de 2  $\mu\text{g/m}^3$  [Barrett et al., 2008]. Sin embargo, en otras estaciones de vigilancia urbanas como las evaluadas en la República Checa, Italia, Alemania y Polonia en 2010, los niveles de benceno excedieron el valor límite anual de 5  $\mu\text{g/m}^3$ , Figura II.2.7.1 [EEA, 2012]. Los conceptos de umbral inferior de evaluación y valor límite se verán en detalle en el apartado III.1.2.2.



**Figura II.2.7.1 – Media anual de benceno en estaciones de vigilancia con al menos el 50% de datos cubiertos.**

**Fuente: [EEA, 2012].**

Respecto a España, la Figura II.2.7.2 muestra de forma gráfica el resultado de la evaluación de las diferentes zonas definidas para este contaminante en el año 2013 conforme al límite legal establecido. Como se observa, no hubo ninguna superación de dicho valor límite anual, en ninguna de las zonas establecidas para dicha evaluación [MAGRAMA, 2013].



**Figura II.2.7.2 - Situación de España para el benceno respecto al valor límite anual (2013).**  
**Fuente: [MAGRAMA, 2015].**

Por último, la Figura II.2.7.3 muestra la variación de las medias anuales de las estaciones participantes en la evaluación del benceno a lo largo del periodo 2003-2012. Las cajas vienen definidas por los percentiles 75 y 25, las barras marcan el máximo y mínimo, y el punto azul el valor medio de las medias anuales. Se aprecia cómo las medias anuales se mantienen por debajo del límite legislado año tras año dentro del periodo considerado así como la tendencia descendente, más o menos estabilizada desde 2009-2010, de las concentraciones medias.

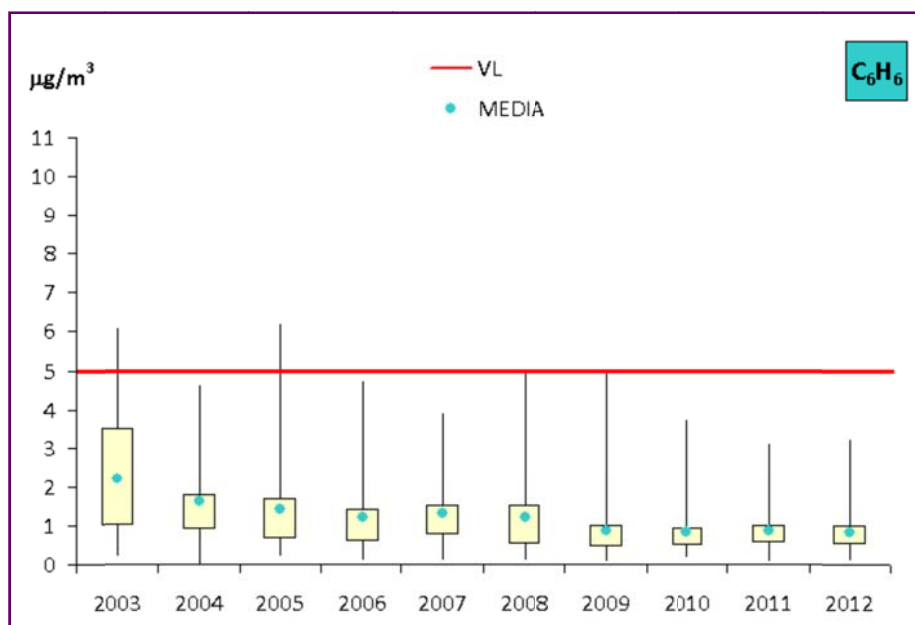


Figura II.2.7.3 – Diagrama de cajas y barras de las medias anuales de benceno 2003-2012.

VL es el valor límite de benceno.

Fuente: [MAGRAMA, 2015].



## II.3 ANÁLISIS DE BENCENO EN AIRE. MUESTREO, DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

### II.3.1 Introducción

Los efectos nocivos producidos por el benceno tanto sobre la salud humana como en el medioambiente son bien conocidos [EPA y OMS]. Ello ha dado lugar a la regulación de su contenido máximo en gasolinas y disolventes mediante las Directivas 2009/30/CE y 2004/42/CE sobre *las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo y sobre la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos*, respectivamente, y a establecer valores límite de benceno en aire. En este sentido, la Directiva 2008/50/CE establece la obligatoriedad de medir las concentraciones de benceno en aire ambiente lo que hace necesario disponer de un método para monitorizar este contaminante, y poder así determinar las posibles superaciones del valor límite. Además, en las últimas décadas se vienen desarrollando los llamados modelos de calidad de aire (AQMs, Air Quality Models) que tratan de explicar el conjunto de mecanismos que rigen la actividad química y fotoquímica de la atmósfera [Dunlea *et al.*, 2007] que deben ser corroborados con mediciones reales, que necesitan de instrumentos de medida adecuados.

Las redes de vigilancia de la contaminación atmosférica están ampliamente extendidas por todo el mundo y la tecnología aplicada para la medición del benceno se encuentra bastante estandarizada. En este sentido, un aspecto muy importante incluido dentro de la normativa estatal que regula la presencia del benceno en el aire ambiente, Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, es la definición del método analítico estándar de medición de benceno en materia de calidad de aire, que es **la cromatografía de gases**. Los conceptos generales de dicho método se recogen en el Anexo I de este Trabajo. El citado Real Decreto también acepta la posibilidad de utilizar otras técnicas de medida de benceno siempre que se demuestre su idoneidad, esto es, que los resultados no presenten diferencias significativas respecto a los obtenidos con la de referencia. Estas técnicas se pueden clasificar en función de su aptitud para obtener medidas indicativas o fijas, según el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero. Las mediciones fijas, continuas o aleatorias, deben ser suficientes para determinar los niveles observados de conformidad con los objetivos de calidad de los

datos y las mediciones indicativas son definidas como aquellas cuyos objetivos de calidad de los datos en cuanto a cobertura temporal mínima son menos estrictos que los exigidos para las mediciones fijas [Real Decreto 102/2011]. En el Anexo II de este Trabajo se muestran los diferentes métodos analíticos para la obtención de medidas indicativas y los diferentes métodos analíticos automáticos en emplazamientos fijos, a excepción del **muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases** que es el método analítico fijo de referencia objeto de este Trabajo y que, a continuación, se introduce brevemente. Será comentado con más detalle en el Capítulo IV de Materiales y Métodos.

### II.3.2 Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases

Para poder establecer los patrones de evolución temporal de las concentraciones de benceno y determinar su valor máximo y promedio a lo largo de un periodo de tiempo se necesitan sistemas de medida automáticos capaces de funcionar de manera continua o semicontinua. De interés reciente en la medida de COV en aire se encuentran los cromatógrafos de gases automáticos que permiten observar la evolución temporal de las concentraciones. Consisten en equipos capaces de proporcionar información frecuente sobre la concentración de COV en periodos de medida diarios, semanales o mensuales [Oliver et al., 1996]. En este caso se obtiene un valor integrado de concentración de todo el periodo muestreado. Están equipados con un sistema de preconcentración de la muestra, detectores tipo FID (Flame-Ionization Detector), ECD (Electron Capture Detector) o PID (Photo-Ionization Detector) y un sistema de adquisición de datos programable para controlar automáticamente la toma de muestra y las condiciones del sistema.

En este sentido, los analizadores de benceno, tolueno y xilenos (BTX) realizan *in situ* el muestreo integrado y el análisis de estos COV. Estos equipos trabajan de forma automática y están diseñados para transmitir los datos en tiempo real. Una de las principales ventajas de estos analizadores es que se obtienen series temporales de datos de concentración de COV cada 15 minutos. Esto permite que las medidas puedan compararse directamente con datos de otros contaminantes e incluso relacionarse con parámetros meteorológicos con alta resolución temporal [Navazo et al., 2005]. Otra característica importante es la garantía y control de la calidad de las medidas. Estos equipos de BTX son ampliamente distribuidos y muchos institutos de investigación han publicado en los últimos años resultados de validación del funcionamiento de distintos

equipos automáticos de BTX [Godet, 1997a-c; Rudolf y Medem, 1998; Guillard y Godet, 2000]. No obstante, tienen una posible desventaja y es que requieren trabajar a una temperatura constante y controlada, lo que supone un coste económico adicional [Skov et al., 2001].



### **CAPÍTULO III. LEGISLACIÓN Y ENSAYO DE APROBACIÓN DE TIPO**

### III.1 LEGISLACIÓN EN MATERIA DE CALIDAD DE AIRE.

#### III.1.1 Introducción

La derogada Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, cuyos principales objetivos se han comentado en el Capítulo I del presente Trabajo, dio lugar a varias Directivas “hijas” que la desarrollaban y establecían requerimientos en materia de Calidad del Aire Ambiente:

- Directiva 1999/30/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 el 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.

Estas cuatro Directivas se traspusieron 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 el contexto de la iniciativa “Legislar mejor”, emprendida en junio de 2002, la Comisión de las Comunidades Europeas propuso, en febrero de 2003, una política de actualización y simplificación de la reglamentación comunitaria. Basada en esta

iniciativa, se presentó la **Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa**, que recoge las disposiciones de cinco instrumentos legales diferentes con la intención de simplificar, racionalizar y reducir el volumen de la normativa existente, especialmente las relativas a los controles y la comunicación de datos. En concreto, como está reflejado en la Figura II.3.1, el objetivo que persigue dicha Directiva es revisar y unificar las Directivas 96/62/CE, 99/30/CE, 2000/69/CE, 2002/3/CE y la Decisión 97/101/CE 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, en un único acto legislativo [Directiva 2008/50/CE].

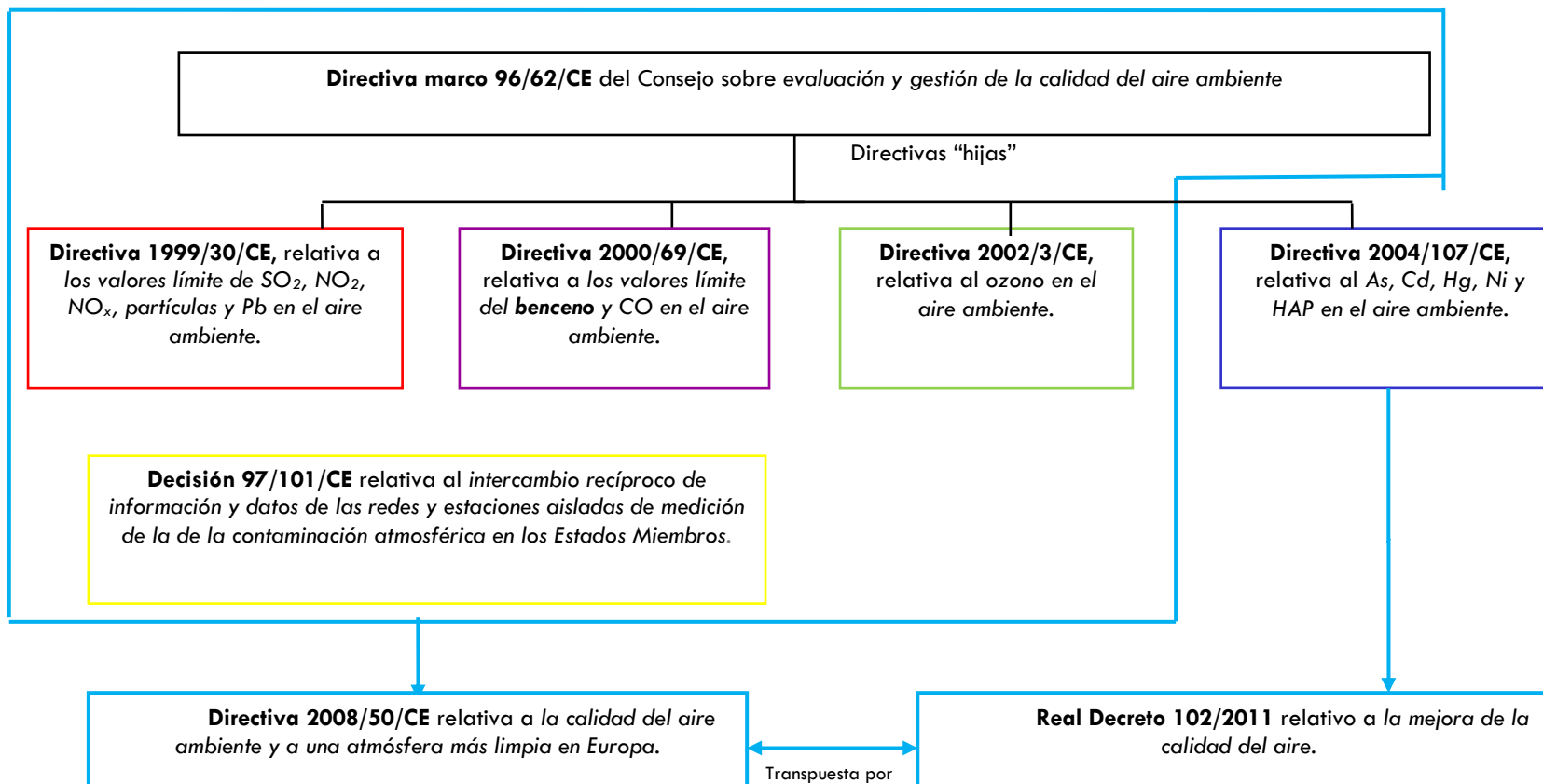
La Directiva 2008/50/CE no modifica los valores límite y objetivo de los contaminantes que afectan a la calidad del aire, pero sí refuerza las disposiciones vigentes de forma que los Estados Miembros queden obligados a elaborar y ejecutar planes y programas que erradiquen los casos de incumplimiento. No obstante, cuando los Estados miembros adopten las medidas que estén a su alcance, la Comisión puede autorizar aplazamientos a partir de la fecha de cumplimiento en las zonas afectadas donde aún no se haya logrado reducir las concentraciones por debajo de los valores límite, siempre que se cumplan ciertos criterios objetivos.

La Directiva 2008/50/CE contempla asimismo un control más completo sobre la materia particulada PM<sub>2.5</sub>. La solución propuesta fijó un tope de concentración de las PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente que se debía alcanzar a más tardar en 2010, con el fin de prevenir efectos adversos sobre la población. De acuerdo con la Directiva, debe tenderse a una reducción general de las concentraciones en el medio urbano para garantizar una mejor calidad del aire. No obstante, con el fin de asegurar un grado mínimo de protección de la salud en todas las zonas, este enfoque se combina con un valor límite, que en una primera etapa fue precedido de un valor objetivo [Directiva 2008/50/CE]. En concreto, el valor límite anual para 2015 está fijado en 25 µg/m<sup>3</sup>, estando dicho valor en vigor como valor objetivo desde 2010. Para el valor límite, se estableció un margen de tolerancia de un 20% desde el 11 de junio de 2008, que disminuyó progresivamente desde el 1 de enero de 2009 hasta alcanzar el 0% en 2015. La Directiva establece una Fase II para reducir el límite de 25 µg/m<sup>3</sup> a 20 µg/m<sup>3</sup> en 2020. Actualmente, en España no se supera el valor límite anual [Ecologistas en acción, 2014].

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



Figura III.1.1.1 - Disposiciones europeas en materia de calidad de aire.



La transposición al estado español de dicha Directiva se llevó a cabo mediante la entrada en vigor del **Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire**, como se mencionó en el Capítulo I, constituyendo el marco legal más significativo en materia de calidad de aire en nuestro país y derogando así:

a) El 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*.

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

c) El Real Decreto 812/2007, de 22 de junio, sobre *evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico*,

d) Los Títulos I, II, III y IV, el apartado 1 del anexo I y el apartado 7 del anexo I en lo referente a cloro molecular, cloruro de hidrógeno, compuestos de flúor, fluoruro de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, del Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de *protección del ambiente atmosférico*.

### **III.1.2 Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente de acuerdo con el Real Decreto 102/2011**

#### **III.1.2.1 Aspectos generales**

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a *la mejora de la calidad del aire*, fue publicado en el BOE nº 25, de 29 de enero de 2011, y transpone al ordenamiento jurídico español el contenido de la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008. Se aprueba con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza, lo que a su vez conlleva la regulación de ciertos aspectos, a saber:

- **Definir y establecer objetivos de calidad del aire**, de acuerdo con la Ley 34/2007, antes citada, con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, **benceno**, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente;

- **Regular la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire** en relación con las sustancias enumeradas en el apartado anterior y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al benzo(a)pireno;

- **Establecer métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de las sustancias reguladas en el primer punto**, del mercurio y de los HAP y de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel y HAP;

- **Determinar las vías de información a la población** y a la Comisión Europea sobre las concentraciones y los depósitos de las sustancias mencionadas en los apartados anteriores, el cumplimiento de sus objetivos de calidad del aire, los planes de mejora y demás aspectos regulados en la norma;

- **Establecer para el amoniaco (NH<sub>3</sub>), de acuerdo con la Ley 34/2007, métodos y criterios de evaluación** y establecer la información a facilitar a la población y a intercambiar entre las administraciones.

Para ello, el Real Decreto:

- Define las **actuaciones** a llevar a cabo, en el ámbito de sus respectivas competencias, por las Administraciones públicas, en concreto, por el actual Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (a través de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural y de la Agencia Estatal de Meteorología), por el Instituto de Salud Carlos III, y por las Comunidades Autónomas y entidades locales (artículo 3);

- Determina los **objetivos de calidad del aire** para cada uno de los contaminantes regulados (esto es, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, Pb, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO, O<sub>3</sub>, As, Cd, Ni y B(a)P), así como los criterios de agregación y cálculo correspondientes (artículo 4 y Anexo I). La Disposición Transitoria Segunda también contempla objetivos de calidad del aire para otros contaminantes, como el cloro molecular, el cloruro de hidrógeno, compuestos de flúor, el fluoruro de hidrógeno o los sulfuros de hidrógeno y de carbono.

- Establece la obligación de **dividir el territorio de las diferentes Comunidades Autónomas en zonas y aglomeraciones**, en las que se llevarán a cabo las actividades de evaluación y gestión de la calidad del aire (artículo 5).

De forma resumida, sienta las bases de la evaluación de la calidad del aire, enfocada a tres tipos de contaminantes o grupos de contaminantes:

- Evaluación de la calidad del aire en relación al **dióxido de azufre, el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno, las partículas, el plomo, el benceno y el monóxido de carbono, el arsénico, el cadmio, el níquel, el mercurio, el benzo(a)pireno y los demás HAP**. Para todos estos contaminantes, excepto mercurio y HAP, obliga a la clasificación de cada zona o aglomeración en función de los umbrales de evaluación establecidos en su Anexo II teniendo en cuenta los principios de implantación de las estaciones de muestreo recogidos en su Anexo III (art. 6), y **determina el método de evaluación (mediciones fijas, técnicas de modelización, campañas de mediciones** representativas indicativas o una combinación de los mismos).

También concreta diversos aspectos relacionados con las mediciones (art. 7), tales como los criterios de ubicación de los **puntos de muestreo** o la determinación del número mínimo de éstos en mediciones fijas (Anexo IV), los objetivos de calidad de los datos (Anexos V y VI) o los métodos de referencia para la evaluación (Anexo VII); y proporciona criterios adicionales para las partículas PM<sub>2.5</sub> (art. 8 y Anexo VIII) y para los metales As, Cd, Hg, Ni y HAP (art. 9).

- Evaluación de la calidad del aire en relación al **ozono**: obliga igualmente a la clasificación de cada zona o aglomeración en función de los valores objetivo del Anexo I (Art. 10), establece los criterios para clasificar y ubicar los puntos de medición y el número mínimo de éstos, así como los objetivos de calidad de los datos (art. 11 y Anexos V, IX y X).

- Evaluación de la calidad del aire en relación con el **amoníaco**: en un único artículo (art. 12), establece el número mínimo de puntos de muestreo y su ubicación, los objetivos de calidad de los datos y las técnicas de análisis, conforme a lo indicado en el Anexo XII.

El Real Decreto también se ocupa de la **gestión de la calidad del aire**, ya que:

- Fija diversas obligaciones en lo que respecta a los plazos de cumplimiento y a la necesidad de elaborar listados diferenciados por contaminante donde se indique los umbrales y límites legislados superados, por zonas y aglomeraciones (art. 13, Anexos I y II), así como al estipular una serie de medidas aplicables según la superación o no superación de los límites, objetivos y/o umbrales establecidos, según el caso (Art. 14 a 20).

- Define un Indicador Medio de Exposición (en adelante, IME), como “el nivel medio, determinado a partir de las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de todo el territorio nacional, que refleja la exposición de la población”, que se emplea para calcular el objetivo nacional de reducción de la exposición (el porcentaje de reducción del indicador medio de exposición de la población nacional establecido para el año de referencia con el fin de reducir los efectos nocivos para la salud humana, que debe alcanzarse, en la medida de lo posible, en un período determinado) y la obligación en materia de concentración de la exposición (el nivel fijado sobre la base del indicador medio de exposición, con el fin de reducir los efectos nocivos para la salud humana que debe alcanzarse en un período determinado). El IME se evalúa (art. 21, Anexo XIII) como concentración media móvil trienal, ponderada con la población en todos los puntos de muestreo establecidos a tal fin.

- Contempla las aportaciones procedentes de fuentes naturales (art. 22, Anexo XIV), en relación con las superaciones de los valores límite imputables a dichas causas, que por ello no se consideran como tales. La demostración y sustracción de los niveles atribuibles a fuentes naturales será conforme a las directrices publicadas por la Comisión Europea y, en su ausencia, a los procedimientos elaborados por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente en colaboración con las Comunidades Autónomas.

- Considera la posibilidad de solicitar prórrogas de los plazos de cumplimiento, y exenciones en la obligación de aplicar ciertos valores límite (art. 23, Anexo XV), y define y regula las condiciones aplicables a dicha solicitud.

Como consecuencia de todo lo anterior, El Real Decreto estipula que cuando en determinadas zonas o aglomeraciones los niveles de contaminantes en el aire ambiente

superen cualquier valor límite o valor objetivo, así como el margen de tolerancia correspondiente a cada caso, las comunidades autónomas aprobarán planes de calidad del aire para esas zonas y aglomeraciones con el fin de conseguir respetar el valor límite o el valor objetivo correspondiente. De esta cuestión se ocupa el Capítulo IV del Real Decreto (art. 24 a 26), que también distingue los Planes de acción a corto plazo (art. 25), cuando en una zona o aglomeración exista el riesgo de que el nivel de contaminantes supere uno o más de los umbrales de alerta definidos por el Anexo I.

Finalmente, el Real Decreto regula el intercambio de información (entre las administraciones públicas y al público; art. 27 y 28), y establece el régimen sancionador (art. 29) para el incumplimiento de lo dispuesto en el mismo [MAGRAMA, 2014].

#### **III.1.2.2 Aspectos a destacar del Real Decreto 102/2011 en relación a la medida de benceno en aire ambiente, puntos de muestreo y métodos de referencia para el resto de contaminantes regulados.**

El artículo 2 del Real Decreto 102/2011 recoge las definiciones de los distintos parámetros y conceptos utilizados, de los cuales se destacan los siguientes para evaluar la calidad del aire con respecto al benceno:

**Valor límite:** nivel fijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.

**Umbral de evaluación superior:** nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de mediciones fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente.

**Umbral de evaluación inferior:** nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

**Aire ambiente:** el aire exterior de la baja troposfera, excluidos los lugares de trabajo.

Con relación al benceno, la Tabla III.1.2.2.1 recoge el valor límite y el margen de tolerancia, la Tabla III.1.2.2.2 los umbrales de evaluación y la Tabla III.1.2.2.3 los objetivos de calidad de los datos de concentración que son distintos en función de los tipos de medición.

**Tabla III.1.2.2.1 – Valor límite y margen de tolerancia para el benceno establecidos en el Real Decreto 102/2011 y en la Directiva 2008/50/CE.**

	Período de promedio	Valor límite <sup>(1)</sup>	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
<b>Valor límite para la protección de la salud</b>	Año civil	5 µg/m <sup>3</sup>	5 µg/m <sup>3</sup> a 13 de diciembre de 2000, porcentaje que se reducirá el 1 de enero de 2006 y en lo sucesivo, cada 12 meses, en 1 µg/m <sup>3</sup> hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2010. 5 µg/m <sup>3</sup> , en las zonas y aglomeraciones en las que se haya concedido una prórroga de acuerdo con el artículo 23.	Debe alcanzarse el 1 de enero de 2010.

**Tabla III.1.2.2.2 – Umbrales de evaluación para el benceno establecidos en el Real Decreto 102/2011 y en la Directiva 2008/50/CE..**

	Promedio anual
<b>Umbral superior de evaluación<sup>(2)</sup></b>	70% del valor límite (3.5 µg/m <sup>3</sup> )
<b>Umbral inferior de evaluación<sup>(2)</sup></b>	40% del valor límite (2 µg/m <sup>3</sup> )

<sup>(1)</sup>El valor límite se expresará en µg/m<sup>3</sup>. El volumen debe ser referido a una temperatura de 293 K y a una presión de 101.3 kPa.

<sup>(2)</sup>La superación de los umbrales superior e inferior de evaluación se determinará sobre la base de las concentraciones registradas durante los cinco años anteriores, si se dispone de datos suficientes. Se considerará que se ha superado un umbral de evaluación cuando, en el transcurso de esos cinco años anteriores, se haya superado el valor numérico del umbral durante al menos tres años distintos.

Cuando los datos disponibles se refieran a un período inferior a cinco años, las autoridades competentes podrán combinar las campañas de medición de corta duración realizadas durante el período del año en los lugares susceptibles de registrar los niveles más altos de contaminación, con los resultados obtenidos de los inventarios de emisiones y con la modelización, para determinar los casos de superación de los umbrales superior e inferior de evaluación.



**Tabla III.1.2.2.3 - Objetivos de calidad de los datos de concentración de benceno**

<b>Medición fija de benceno</b>	
Incertidumbre	25%
Captura mínima de datos	90%
Cobertura temporal mínima	35% o 90% <sup>(1)</sup>
<b>Medición indicativa de benceno</b>	
Incertidumbre	30%
Captura mínima de datos	90%
Cobertura temporal mínima	14% <sup>(2)</sup>
<b>Incertidumbre de la modelización</b>	
Medidas horarias	-
Medidas octohorarias	-
Medidas diarias	-
Medidas anuales	30%

<sup>(1)</sup> 35% en emplazamientos de fondo urbano y de tráfico, repartidas durante el año de manera que sean representativas de las diversas condiciones climáticas y de tráfico y 90% en emplazamientos industriales.

<sup>(2)</sup> Una medición diaria por semana al azar, distribuidas uniformemente a lo largo del año, u ocho semanas distribuidas uniformemente a lo largo del año.

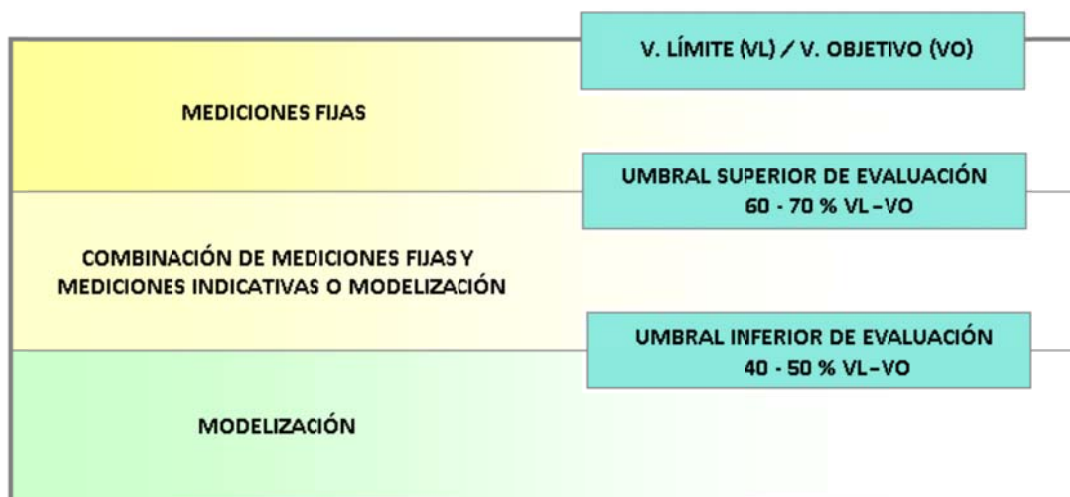
Los requisitos correspondientes a la captura mínima de datos y a la cobertura temporal mínima no incluyen las pérdidas de datos debidas a la calibración periódica o al mantenimiento normal de los aparatos.

Por otra parte, la evaluación de la calidad del aire ambiente se debe realizar, dependiendo del nivel de los contaminantes con respecto a los umbrales a los que se refiere la Tabla III.1.2.2.2, utilizando mediciones fijas, técnicas de modelización, campañas de mediciones representativas, mediciones indicativas o investigaciones, o una combinación de todos o algunos de estos métodos, Figura III.1.2.2.1. Así pues:

i) Será obligatorio efectuar mediciones de la calidad del aire en lugares fijos en las zonas y aglomeraciones donde los niveles superen los umbrales superiores de evaluación establecidos en la Tabla III.1.2.2.2. Dichas mediciones fijas podrán complementarse con modelización o mediciones indicativas para obtener información adecuada sobre la distribución espacial de la calidad del aire ambiente.

ii) Si los niveles detectados para el benceno están comprendidos entre los umbrales inferior y superior de evaluación de la Tabla III.1.2.2.1 podrá utilizarse una combinación de mediciones fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas.

iii) En todas las zonas y aglomeraciones donde el nivel del contaminante se halle por debajo del umbral inferior de evaluación establecido será suficiente con utilizar técnicas de modelización para la evaluación de la calidad del aire ambiente.



**Figura III.1.2.2.1- Métodos de evaluación a utilizar según los umbrales de evaluación superados.**

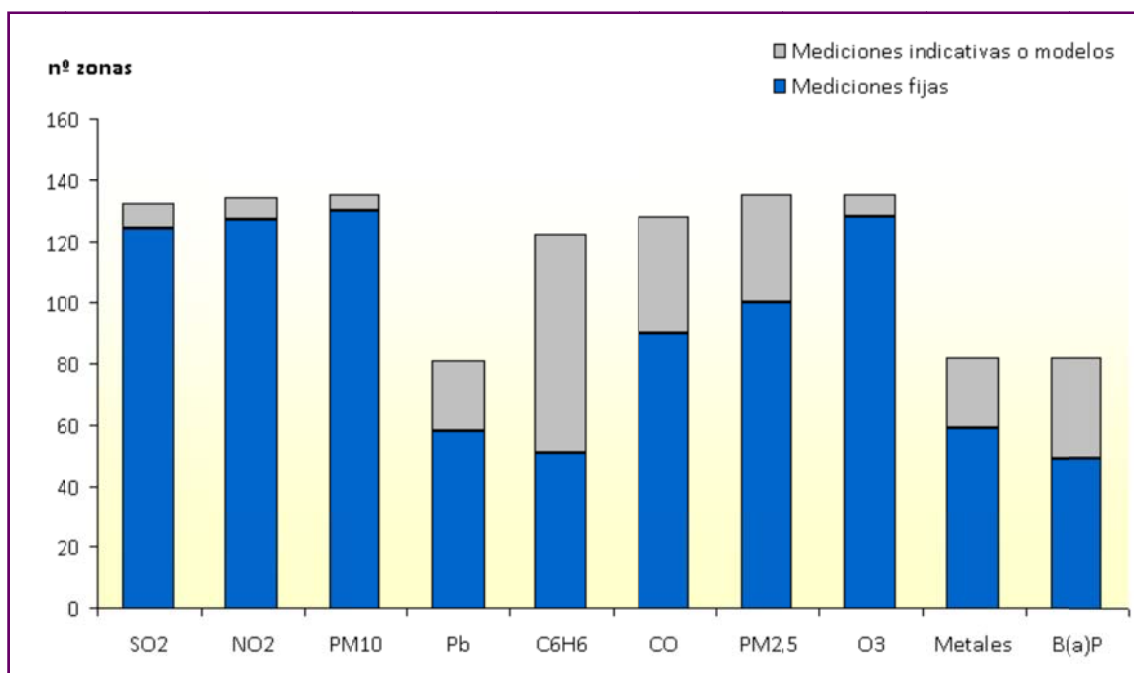
**Fuente: [MAGRAMA, 2015].**

El número mínimo de mediciones fijas obligatorio para una zona determinada se indica en la Tabla III.1.2.2.4 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 III.1.2.2.3 y los niveles de concentración se encuentran entre los umbrales superior e inferior de evaluación. 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 III.1.2.2.4, si bien la evaluación puede complementarse con la información extraída a partir de otras técnicas.

**Tabla III.1.2.2.4 - Número mínimo de puntos de muestreo para los contaminantes regulados en el Real Decreto 102/2011 (a excepción de la materia particulada).**

<b>PARA LA PROTECCIÓN DE LA SALUD HUMANA</b>		
<b>POBLACIÓN (miles)</b>	<b>Si las concentraciones máximas superan el umbral superior de evaluación</b>	<b>Si las concentraciones máximas se encuentran entre el umbral superior e inferior de evaluación</b>
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
<b>PARA LA PROTECCIÓN DE LA VEGETACIÓN</b>		
<b>Si las concentraciones máximas superan el umbral superior de evaluación</b>	<b>Si las concentraciones máximas se sitúan entre el umbral superior e inferior de evaluación</b>	
1 estación cada 20 000 km <sup>2</sup>	1 estación cada 40 000 km <sup>2</sup>	

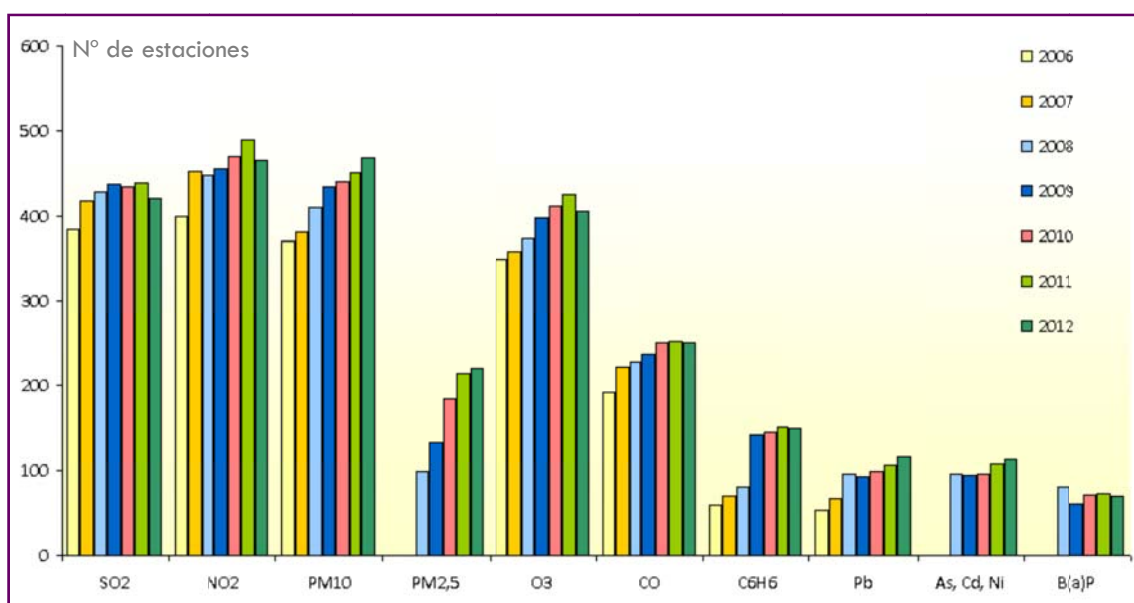
No obstante, de todos los métodos de evaluación mencionados el más empleado es el de la medición fija, excepto para el benceno, como se desprende de la Figura III.1.2.2.2, que refleja cuántas zonas han utilizado los diferentes métodos de evaluación en el año 2012 por contaminante en España.



**Figura III.1.2.2.2 - Métodos de evaluación por zonas (2012).**

Fuente: [MAGRAMA, 2015].

En la siguiente Figura III.1.2.2.3 se puede observar como del año 2008 al 2009 hubo un incremento importante de mediciones fijas para el benceno.



**Figura III.1.2.2.3 - Evolución del número de estaciones utilizadas en la evaluación de contaminantes (2006-2012).**

Fuente: [MAGRAMA, 2015].

La ubicación de las estaciones de mediciones fijas debe cumplir una serie de requisitos indicados en el Real Decreto 102/2011, clasificados en criterios de micro o macro implantación:

- Macroimplantación de los puntos de muestreo.

a. Protección de la salud humana:

1. Los puntos de muestreo orientados a la protección de la salud humana deberán estar situados de manera que proporcionen datos sobre:

i) Las áreas situadas dentro de las zonas y aglomeraciones que registren las concentraciones más altas a las que la población puede llegar a verse expuesta, directa o indirectamente, durante un período significativo en comparación con el período de promedio utilizado para el cálculo del valor límite.

ii) Las concentraciones registradas en otras áreas dentro de las zonas y aglomeraciones que son representativas de la exposición de la población.

2. Por regla general, los puntos de muestreo deberán estar situados de tal manera que se evite la medición de microambientes muy pequeños en sus proximidades.

3. En los emplazamientos de tráfico los puntos de muestreo deberán estar ubicados de manera que sean, en la medida de lo posible, representativos de la calidad del aire de un segmento de calle no inferior a 100 m de longitud y en los emplazamientos industriales de manera que sean representativos de al menos 250x250 m.

4. Las estaciones de fondo urbano deberán ubicarse de forma que su nivel de contaminación refleje la contribución procedente de todas las fuentes situadas a barlovento de la estación con respecto a la dirección de los vientos dominantes. El nivel de contaminación no debe estar dominado por una sola fuente salvo en el caso de que tal situación sea característica de una zona urbana más amplia. Por regla general, esos puntos de muestreo deberán ser representativos de varios kilómetros cuadrados.

5. Cuando el objetivo sea evaluar los niveles rurales de fondo, los puntos de muestreo no deberán estar influidos por las aglomeraciones o los emplazamientos industriales de los alrededores, es decir, los situados a menos de cinco kilómetros.

6. Cuando se desee evaluar las aportaciones de fuentes industriales, al menos un punto de muestreo se instalará a sotavento de la fuente con respecto a la dirección o direcciones predominantes del viento en la zona residencial más cercana. Cuando no se conozca el nivel de fondo, se situará un punto de muestreo suplementario a barlovento de la dirección dominante del viento.

7. Cuando sea posible, los puntos de muestreo deberán ser también representativos de emplazamientos similares que no estén en su proximidad inmediata.

8. Deberá tenerse en cuenta la necesidad de ubicar puntos de muestreo en islas cuando sea necesario para proteger la salud humana.

b. Protección de los ecosistemas naturales y de la vegetación:

1. Los puntos de medición dirigidos a la protección de los ecosistemas naturales y de la vegetación, a través del cumplimiento de los niveles críticos, estarán situados a una distancia superior a 20 km de las aglomeraciones o a más de 5 km de otras zonas edificadas, instalaciones industriales o carreteras. A título indicativo, un punto de medición estará situado de manera que sea representativo de la calidad del aire en sus alrededores dentro de un área de al menos 1000 km<sup>2</sup>.

2. Deberá tenerse en cuenta la necesidad de evaluar la calidad del aire en las zonas insulares.

- Microimplantación de los puntos de muestreo

En la medida de lo posible, deberán seguirse las directrices siguientes:

1. No deberán existir restricciones al flujo de aire alrededor del punto de entrada del sistema, ni obstáculos que afecten al flujo de aire en la vecindad del equipo de medición/captación. Por regla general, el punto de entrada del muestreo se colocará a varios metros de edificios, balcones, árboles y otros obstáculos, y, como mínimo, a 0.5 m del edificio más próximo en el caso de puntos de medición representativos de la calidad del aire en la línea de edificios.

2. En general, el punto de entrada de medición deberá estar situado entre 1.5 m, que equivale a la zona de respiración, y 4 m sobre el nivel del suelo. En algunos casos podrá resultar necesaria una posición más elevada, de hasta 8 m. También

pueden ser adecuadas posiciones más elevadas si la estación es representativa de un área extensa.

3. El punto de entrada del muestreo no deberá estar situado en las proximidades de fuentes de emisión para evitar la entrada directa de emisiones sin mezclar con el aire ambiente.

4. La salida del sistema de medición/captación deberá colocarse de tal forma que se evite la recirculación del aire saliente hacia la entrada del sistema.

5. En los emplazamientos de tráfico, para todos los contaminantes, los puntos de medición deberán estar al menos a 25 m del borde de los cruces principales y a una distancia no superior a 10 m del borde de la acera.

6. Además podrán tenerse en cuenta los factores siguientes: fuentes de interferencias, seguridad, accesos, posibilidad de conexión a las redes eléctrica y telefónica, visibilidad del lugar en relación con su entorno, seguridad de la población y de los técnicos, interés de una implantación común de puntos de medición de distintos contaminantes y normas urbanísticas.

Como último aspecto a destacar del Real Decreto 102/2011 y muy relacionado con el objeto de este Trabajo, para que la determinación de las concentraciones de los contaminantes sea uniforme y comparable entre los países miembros, los reglamentos en vigor establecen métodos de referencia para cada contaminante. No obstante, las autoridades competentes podrán utilizar otros si pueden demostrar que ofrecen resultados equivalentes a los de referencia. **La Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011 establecen los mismos métodos analíticos que las Directivas derogadas por esta para la medida de los contaminantes, pero lo hace tomando en consideración nuevas normas EN, tal y como se indica en la Tabla III.1.2.2.5.** En ella se destaca la técnica de referencia para el benceno, cuya descripción y evaluación es el objetivo principal de este Trabajo.

Tabla III.1.2.2.5 - Métodos de referencia para la determinación de los contaminantes regulados en materia de calidad de aire ambiente.

Contaminante	Método de Análisis	Normas	
		Directivas antiguas	Directiva 2008/50/CE
Dióxido de azufre	Fluorescencia ultravioleta	ISO/FDIS 10498 (Proyecto de norma)	EN 14212 : 2012
Plomo	Espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS) o Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	UNE 77230 : 1998	EN 14902 : 2005
<b>Benceno</b>	<b>Cromatografía de gases</b>	-----	EN 14662-1 : 2006 EN 14662-2 : 2006 <b>EN 14662-3 : 2006</b>
Monóxido de carbono	Espectrometría infrarroja no dispersiva	-----	EN 14626 : 2012
Materia particulada PM <sub>10</sub>	Aspiración en filtros y determinación gravimétrica	UNE EN 12341 : 1999	EN 12341 : 1999
Materia particulada PM <sub>2.5</sub>	Aspiración en filtros y determinación gravimétrica	-----	EN 14907 : 2005
Ozono	Fotometría ultravioleta	UNE 77221 : 2000	EN 14625 : 2012
Óxidos de nitrógeno	Quimioluminiscencia	UNE 77212 : 1993	EN 14211 : 2012
Arsenio, Cadmio y Níquel	Espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS) o Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	-----	EN14902 : 2005
Mercurio	Espectrometría de absorción atómica (AAS) o espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)	-----	EN 15852 : 2010
Benzo(a)pireno (HAP)	Cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia (HPLC-DFL) o Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)	Se puede utilizar ISO 12884, pero no normalizado por CEN	EN 15549 : 2008
Depósitos de As, Cd, Hg, Ni	Espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS) o plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (ICP-MS).	-----	EN 15841 : 2009
Depósitos de HAP	Indicadores de depósitos cilíndricos de dimensiones normalizadas	-----	EN 15980 : 2011



### III.2 ENSAYO DE APROBACIÓN DE TIPO (EAT)

La correcta aplicación de las políticas actuales en materia de medio ambiente, y en particular en el ámbito de la 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 cada vez más estrictas que obligan a los analizadores empleados en las Redes de Vigilancia Ambiental a cumplir una serie de requisitos de funcionamiento, estableciendo también protocolos de actuación en materia de verificaciones y calibraciones durante operaciones de campo. El Comité Europeo de Normalización (CEN) es el encargado del desarrollo de las citadas normas.

Como se mencionó en la Parte I de esta memoria, la Directiva 2000/69/CE sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente, actualmente derogada, establece como método de referencia para la medida de benceno en aire ambiente el “muestreo por aspiración en un cartucho absorbente seguido de cromatografía de gases” pero no hace referencia a ninguna norma que regularice este método analítico.

Sin embargo, la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011 hacen referencia a la Norma Europea EN 14662:2005 para describir el método analítico estándar para la medida de benceno en aire ambiente. La versión oficial en español corresponde a la norma **UNE EN 14662:2006 de enero de 2006 relativa a la Calidad del aire ambiente. Método normalizador de medida de las concentraciones de benceno**, elaborada por el comité técnico AEN/CTN 77 Medio Ambiente, cuya secretaría desempeña AENOR.

### III.2.1 Descripción de la norma UNE EN 14662:2006

Esta Norma Española está compuesta por las cinco partes siguientes:

- UNE-EN 14662-1:2006, Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases.
- UNE-EN 14662-2:2006, Parte 2: Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases.
- **UNE-EN 14662-3:2006, Parte 3: Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases *in situ***, y a la que se hará referencia en este Trabajo como la “Norma”.
- UNE-EN 14662-4:2006, Parte 4: Muestreo difusivo seguido de desorción térmica y cromatografía de gases.
- UNE-EN 14662-5:2006, Parte 5: Muestreo difusivo seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases.

En concreto, la **Parte 3** es la que desarrolla los **Ensayos de Aprobación de Tipo (EAT) a los que deben someterse los equipos de muestreo automático y medida de BTX en aire y, por tanto, la parte objeto de este Estudio**. A continuación se describen los aspectos más importantes de ella.

El documento UNE EN 14662-3:2006 consta de diez apartados:

1. Objeto y campo de aplicación
2. Normas para consulta
3. Términos y definiciones
4. Símbolos y abreviaturas
5. Principios
6. Reactivos y materiales
7. Aparatos
8. **Aprobación de Tipo**
9. Operación en campo y control de calidad en continuo
10. Informes y documentación

Y cuatro anexos:

Anexo A. Ensayo de Falta de Ajuste

Anexo B. Cálculo de la incertidumbre de la operación de campo en el valor límite para medidas individuales

Anexo C. Un ejemplo de los resultados de un ejercicio de intercalibración

Anexo D. Componentes y aplicaciones de monitores de benceno de Tipo

Aprobado

Algunos de ellos se comentan en los siguientes apartados:

### **Objeto y campo de aplicación**

La Norma describe los procedimientos que deben seguirse para realizar las medidas con cromatógrafos automáticos de gases, así como la Aprobación de Tipo de los mismos. También se describen los requisitos de uso en campo.

El método es aplicable a las medidas de benceno en aire en el intervalo desde **0 a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**  (normalizado a 101.3 kPa y 293 K), denominado **rango de certificación** de benceno en el ensayo de Aprobación de Tipo.

### **Reactivos y materiales**

Deben prepararse atmósferas patrón de concentraciones conocidas de benceno mediante procedimientos reconocidos y su incertidumbre expandida debe ser menor al 5%.

Asimismo, también es necesario un patrón de transferencia estable durante el periodo de utilización para el control de calidad, para verificar la función regular del analizador y permitir la corrección de la deriva del equipo. La concentración de benceno debería estar entre un **70% y 90% del rango de certificación (35 y 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )** y tener una incertidumbre expandida inferior al 7.5%.

La Tabla III.2.1.1 contiene los distintos métodos de preparación de patrones de transferencia:

**Tabla III.2.1.1 - Métodos de preparación de patrones de transferencia.**

Método	Descripción	Norma a utilizar
<b>Gravimetría</b>	Botella de gas con un contenido de benceno en el rango del 70% - 90% del rango de certificación	ISO 6142 ISO 6143
<b>Tubos de permeación</b>	Pérdida de masa de benceno de un tubo permeable en una corriente de aire cero	ISO 6145-10
<b>Dilución dinámica</b>	Mezcla dinámica del gas de una botella conteniendo alta concentración de benceno ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) en aire cero	ISO 6145-7
<b>Difusión</b>	Pérdida de masa de benceno de un tubo de difusión en una corriente de aire cero	ISO 6145-8

En el presente Trabajo, se ha utilizado el método de *dilución dinámica* para la preparación del patrón de transferencia.

El aire cero debe tener un contenido de benceno inferior al límite de detección del analizador y puede obtenerse a partir de aire comprimido procedente de una botella o de un compresor acoplado a un sistema de purificación de aire.

### **Aparatos**

El subapartado denominado “*entrada de muestra, línea de muestra y filtro*” establece que la línea de muestreo y el tiempo de residencia de la muestra en ella deben ser tan cortos como sea posible. Igualmente la línea, el filtro y la entrada deben ser químicamente inertes al benceno, hechos de un material tal como vidrio, acero inoxidable o perfluorocarbono (FEP o PFA) y su influencia debe ser inferior al 2% de la señal de salida del analizador en una concentración próxima al valor límite establecido.

### **Aprobación de Tipo**

El apartado octavo será comentado en el siguiente epígrafe al ser el objeto de este Trabajo. En él se establecen las características de funcionamiento para que un analizador por cromatografía de gases sea de Tipo Aprobado para la monitorización ambiental. **Estas pruebas deberán ser llevadas a cabo antes de la comercialización de los equipos.**

### III.2.2 Ensayo de Aprobación de Tipo para analizadores de benceno en aire ambiente, según la norma UNE EN 14662-3:2006

El EAT de analizadores de benceno permite evaluar la aptitud de los analizadores de este componente en aire y comprende una serie de pruebas en laboratorio y en campo, así como el cálculo de la incertidumbre expandida de las lecturas. La aprobación de tipo de un analizador requiere disponer de evidencia de que los requisitos concernientes a la calidad de los datos especificados en la Directiva 2008/50/CE se cumplirán cuando se utilice el analizador en todas las condiciones habituales de uso. Por tanto, el EAT es la evaluación cuantificada de las características de funcionamiento dadas en la Norma UNE EN 14662-3 para conseguir una incertidumbre de medida menor o igual a la incertidumbre permitida prescrita en la Directiva pertinente [UNE EN 14662-3], esto es,  $\leq 25\%$ , según la Directiva 2008/50/CE y se lleva a cabo por los organismos designados a tal efecto.

Se realiza con 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), toda la serie de analizadores de idénticas características a los ensayados queda certificada.

La Norma propone la realización de diez ensayos en laboratorio y cuatro en ambiente real, que están indicados en la Tabla III.2.2.1.

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 otras 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 en campo de tres meses.

**Tabla III.2.2.1 – Ensayos de laboratorio y campo descritos en la norma UNE-EN 14662-3:2006 para la aprobación de tipo de analizadores de benceno.**

	Grupo	Prueba
Laboratorio	I- Características intrínsecas del analizador	Repetibilidad Falta de Ajuste Deriva a corto plazo Efecto memoria
	II- Parámetros o condiciones ambientales y/u operativos	Coefficiente de sensibilidad a la presión de la muestra Coefficiente de sensibilidad a la temperatura circundante
	III- Sustancias interferentes	Vapor de agua (y II) Ozono Mezcla de compuestos orgánicos
	IV- Alimentación eléctrica	Coefficiente de sensibilidad al voltaje eléctrico
Campo	Influencia de todas las características internas y externas	Deriva a largo plazo Desviación típica de reproducibilidad Disponibilidad Intervalo de mantenimiento

La numeración entre paréntesis indica otro grupo de la Tabla donde también se puede incluir la variable o parámetro en cuestión.

El cálculo de la incertidumbre expandida se describe en la Norma. Este cálculo se apoya en el método detallado en la “*Guía para la expresión de la incertidumbre en las medidas*”, ENV 13005:1999 y en la norma EN ISO 14956. Básicamente se trata de una incertidumbre combinada calculada a partir de las incertidumbres típicas obtenidos a partir de los ensayos de laboratorio y campo.

### III.2.3 Proyecto de norma prUNE EN 14662-3:2013

En marzo del 2013 el Comité Europeo de Normalización CEN/TC 264 emitió un borrador con el proyecto de norma prEN 14662-3:2013. Actualmente, está en proceso de revisiones y no se prevé que sea publicado hasta mediados del 2016. Las modificaciones de los ensayos respecto a la Norma vigente se detallan y discuten en el Capítulo V, para cada una de las características de funcionamiento.

Por último, para llevar a cabo el EAT es necesario disponer de sistemas de generación de aire con concentraciones conocidas del contaminante, denominados generalmente **sistemas de atmósferas controladas**. Las generalidades sobre el diseño de estos sistemas así como su clasificación y sus componentes básicos son descritos en el Anexo III de este Trabajo.



## **CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS**



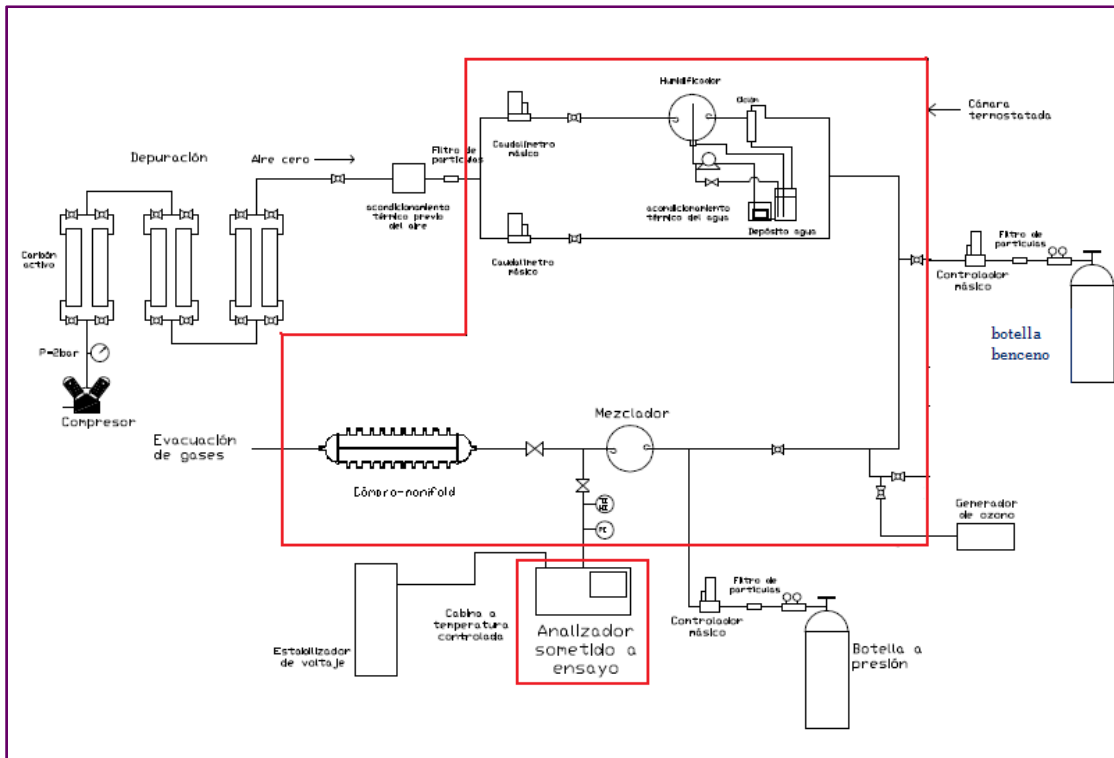
## IV.1 MATERIALES Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

### IV.1.1 Instalación de atmósferas controladas para el desarrollo de los ensayos de laboratorio

El primer objetivo de este Trabajo, mencionado en el Capítulo I, es el diseño, construcción y puesta a punto de una instalación de atmósferas controladas para llevar a cabo el Ensayo de Aprobación de Tipo con analizadores de benceno.

La Figura IV.1.1.1 es un esquema de la instalación que se comentará brevemente a continuación, ampliando la descripción de cada elemento en apartados posteriores.

La instalación utilizada consta de la mayoría de los elementos generales descritos en el Anexo III de este Trabajo. Inicialmente, el aire 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 de modo que una parte del mismo pasa por la línea de humidificación y el restante se hace pasar por la rama de dilución exenta de humedad. Los caudales de cada línea se establecen mediante balances de materia en función de la humedad requerida en el ensayo. A continuación, se introduce el contaminante por medio de los sistemas más convenientes; en este caso se han utilizado botellas de gas a presión para el benceno y para los interferentes. Para homogeneizar la mezcla, la corriente de aire contaminado pasa a través de un mezclador *e*, inmediatamente a la salida del mismo, parte del caudal se deriva a la línea de toma de muestra del analizador. La principal termina en una cámara o manifold destinada a otro tipo de ensayos. Los elementos incluidos en el recuadro azul se encuentran acondicionados térmicamente en el interior de una cámara paralelepípedica de cristal y aluminio que dispone de un sistema de impulsión de aire termostataado (que puede controlarse en el rango 0 a 30 °C). A su vez, la cámara está en el interior de un habitáculo de aluminio y vidrio que aísla la cámara principal del resto del laboratorio.



**Figura IV.1.1.1 - Diagrama esquemático de los componentes de la instalación.**

Los equipos utilizados en las distintas etapas, así como los medidores y controladores de las variables críticas del proceso, se comentan con más detalle a continuación.

#### **IV.1.1.1 Compresor de aire exento de aceite**

Los compresores lubricados con aceite contienen cantidades considerables de hidrocarburos 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 cuyos elementos en contacto con el aire están fabricados con politetrafluoroetileno (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 lubricantes.

El compresor utilizado en la instalación, Figura IV.1.1.1.1, 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 200 l/min, superiores a los requeridos en las experiencias de laboratorio, pudiendo así realizar paradas periódicas, evitando que el motor funcione continuamente, sin disminuir el suministro de aire, lo que permite mejorar la refrigeración y aumentar su período operativo y vida útil.

El aire comprimido es presecado en el propio compresor. Para ello se enfría intercambiando calor con el aire exterior y es impulsado hacia un filtro de 0.01 micrones que está equipado con un drenaje automático que activa la purga del agua condensada, por medio de un flotador, eliminándola al exterior. Después del filtro, el aire entra en un secador por adsorción dotado de dos columnas en paralelo que contienen 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, 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  $2 \pm 1\%$ .

La presión de la línea de aire después del compresor se ha ajustado mediante un manorreductor a 1.8 barg. El aire pasa, seguidamente, al sistema de purificación instalado a continuación del compresor, ambos, en el exterior de la nave de investigación.



**Figura IV.1.1.1.1 - Vista delantera del compresor Jun-Air 2OF1202-150BD6.**

#### **IV.1.1.2 Sistema de purificación del aire ambiente**

El sistema de purificación del aire ambiente, consta de una serie de lechos adsorbentes cuyo objetivo es la eliminación de trazas de compuestos gaseosos que puedan interferir en las medidas de benceno. Es conveniente señalar que la etapa de purificación varía en función de las características del aire cero generado y de los requerimientos de los ensayos aunque, generalmente, se prepara para eliminar la humedad residual, compuestos orgánicos volátiles y gases ácidos.

En el presente Trabajo, tras varios ensayos con diferentes tipos de absorbentes, se ha optado por carbón activo 740 fabricado por *Chiemivall S.L.* Este es un carbón activado en forma de pellet, obtenido mediante activación física de carbón mineral bituminoso. Su elevada superficie específica y su estructura porosa le confieren una alta capacidad para la adsorción de sustancias orgánicas volátiles.

Los adsorbentes se sitúan en unos depósitos cilíndricos de acero inoxidable agrupados dos a dos (en este caso, sólo se utiliza una pareja de lechos de las tres disponibles), lo que permite la regeneración de uno de ellos mientras el otro está en operación, evitando paradas en el proceso, Figura IV.1.1.2.1.



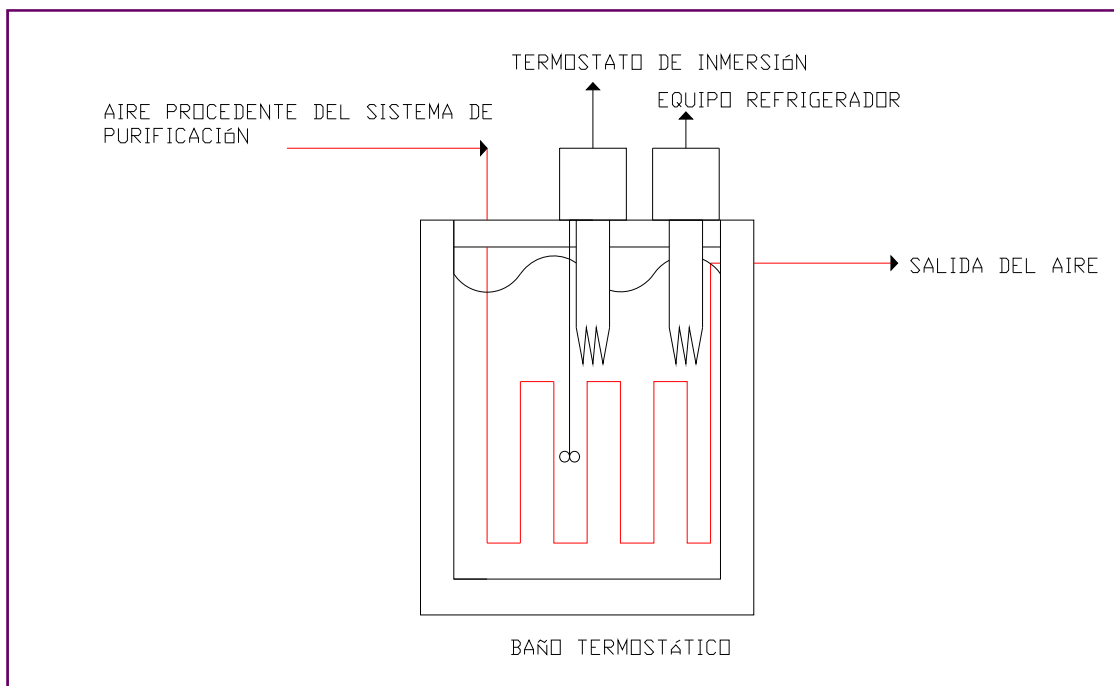
**Figura IV.1.1.2.1 - Detalle de los seis cilindros de acero inoxidable del sistema de purificación del aire matriz fabricados en el Taller Mecánico del SACE de la Universidad de Murcia.**

El sistema de purificación se conecta a una conducción de acero inoxidable de unos 20 m de longitud y 21 mm de diámetro exterior que conduce el aire purificado a la instalación principal, cuyas partes se comentan a continuación.

#### **IV.1.1.3 Acondicionamiento térmico del aire**

La tubería que llega al laboratorio procedente del compresor está conectada a un cambiador de calor donde se preajusta la temperatura del aire. El cambiador es un serpentín inmerso en un baño termostático, que es una cubeta de acero inoxidable aislada térmicamente, Figura IV.1.1.3.1. La cubeta dispone de 55 litros de aceite térmico, el cual es enfriado o calentado para acondicionar la temperatura del aire en función de los requisitos 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 cada uno de ellos por separado en otras, junto con la regulación térmica de la cámara que se describirá más adelante, permiten acondicionar la temperatura del aire desde 0 hasta 30 °C.

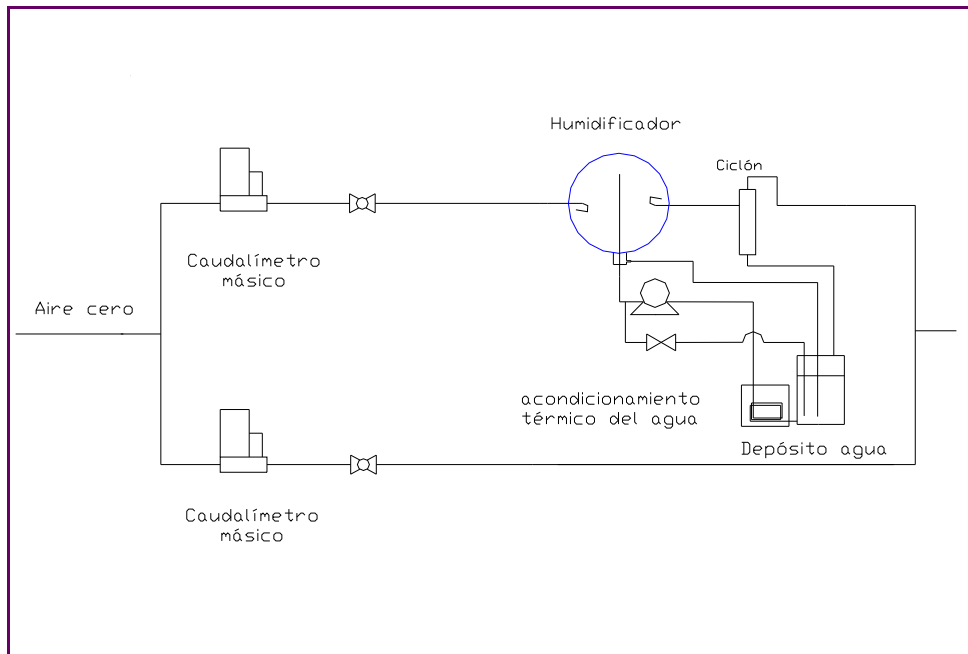


**Figura IV.1.1.3.1 - Esquema del baño termostático para el acondicionamiento térmico del aire cero.**

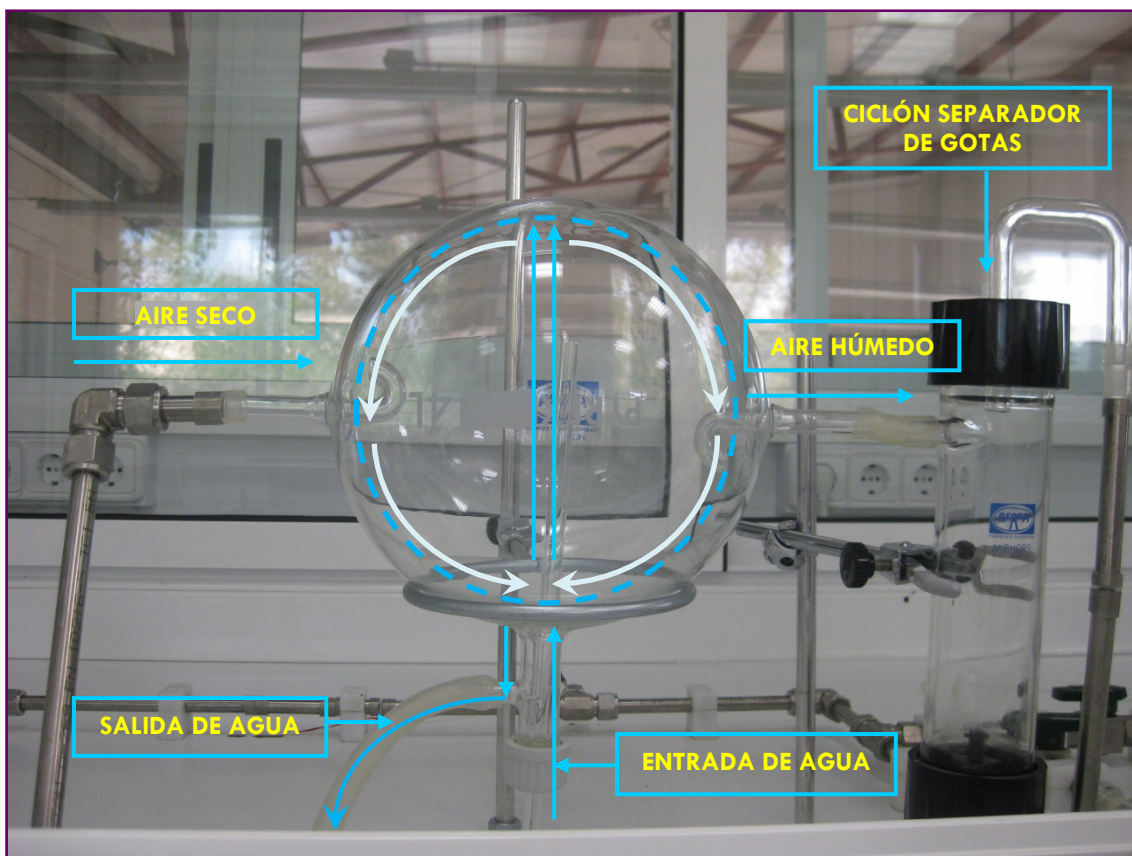
#### IV.1.1.4 Sistema de humidificación

El sistema diseñado para poder conseguir caudales de aire con distintos grados de humedad, Figura IV.1.1.4.1, opera de la siguiente manera: el aire seco procedente del compresor, acondicionado térmicamente a la temperatura requerida, entra en la cámara y se bifurca en dos líneas. Mediante dos controladores másicos se regula el caudal que circula por cada rama que dependerá del caudal total de aire utilizado, de la temperatura de trabajo y de la humedad relativa requerida. Una de las líneas está provista de un humidificador consistente en una esfera de vidrio de 20 cm de diámetro con entrada y salida laterales para el aire, Figura IV.1.1.4.2. El agua, por su parte, entra por la parte inferior con la presión necesaria para impactar en la zona superior de la esfera y caer formando una película sobre las paredes de la misma. Entre las

fases líquida y gaseosa se establece una transferencia de vapor de agua alcanzándose humedades relativas del orden del 80-100%, en función de las temperaturas del aire y del agua, y del caudal del primero.



**Figura IV.1.1.4.1- Esquema del sistema de humidificación.**



**Figura IV.1.1.4.2 - Humidificador de vidrio en forma de esfera y ciclón.**

El agua que se introduce a la esfera de vidrio está acondicionada térmicamente, para evitar que distorsione la temperatura del aire seco obtenida en el baño termostático descrito anteriormente. El agua sigue 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 el serpentín de acero inoxidable, que está 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 líquido anticongelante (con el 15% en etilenglicol) y está provista de un termostato de inmersión y una unidad refrigeradora marca SELECTA, de idénticas características a los empleados con el aire –apartado IV.1.1.3-. La salida de ésta conecta con una pequeña bomba centrífuga, marca PLASTOMECH modelo P022 U, que impulsa el agua hacia la esfera de humidificación. La esfera dispone de una salida para el agua, que retorna al depósito de acero inoxidable que cierra 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 establecido, desconectaría el circuito de alimentación eléctrica de la bomba,



asegurando que ésta siempre tenga agua (de lo contrario podría colapsar). En la Figura IV.1.1.4.3 se observa el depósito de acero inoxidable, la cubeta de metacrilato y la unidad refrigeradora.

Algunas gotículas de agua pueden ser arrastradas por el aire haciéndose necesaria la presencia de un ciclón en donde éstas puedan separarse de la corriente de aire. El ciclón dispone de un flotador en la parte inferior que asciende, conforme aumenta el nivel de agua acumulada, hasta llegar a un máximo en el que desactiva la bomba que impulsa el agua hasta la esfera, actuando como sistema de seguridad ante una posible inundación de agua. Asimismo, el ciclón está conectado al depósito inoxidable antes citado, siendo todo el conjunto hermético de modo que la presión se comunica a todo el sistema de humidificación.



**Figura IV.1.1.4.3 - Baño termostático para el acondicionamiento del agua destilada de humidificación.**

#### IV.1.1.5 Sistema de medida y control de caudales

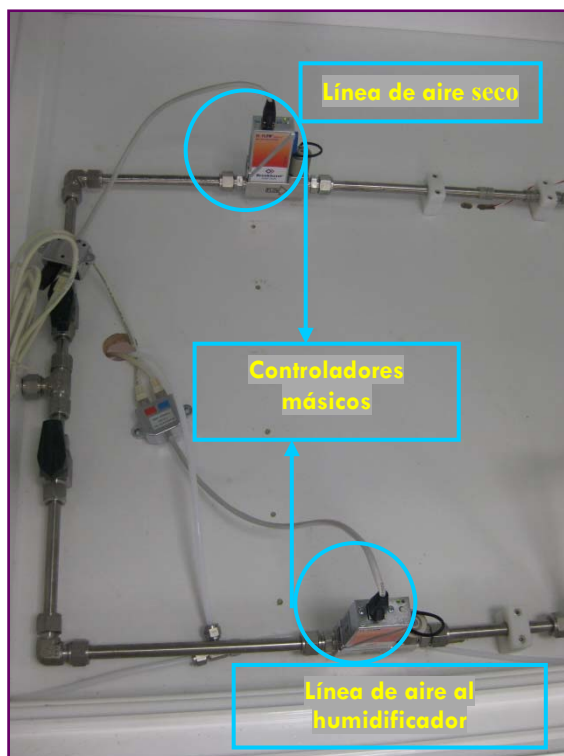
La correcta medida de los caudales de las corrientes de gases que se mezclan es esencial para obtener mezclas de gases adecuadas a las condiciones requeridas (concentración, temperatura y humedad).

En este Trabajo son cuatro las corrientes principales cuyos caudales deben determinarse con precisión y exactitud:

- El caudal de aire “cero” procedente del compresor (que se subdivide en las dos corrientes descritas en el apartado IV.1.1.4).
- El caudal de la mezcla de benceno en nitrógeno, procedente de botellas de gas a presión.
- El caudal de los interferentes, procedentes de botellas de gas a presión y de un generador ozono.
- El caudal de nitrógeno, como gas portador inerte, que alimenta el cromatógrafo de gases, y que procede también de botellas de gas a presión.

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

En el primer caso, los caudales de aire cero y de aire humidificado se controlan con dos controladores másicos independientes situados en cada una de las ramas, calibrados en el rango de caudales de 0 a 12 l/min de aire. Estos controladores se emplean en la mayoría de los ensayos. Se dispone también de otros dos controladores másicos independientes, situados también en cada una de las ramas, calibrados para el rango de caudales de 0 a 150 l/min de aire, empleados para generar la concentración más pequeña requerida en el EAT ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



**Figura IV.1.1.5.1 - Detalle de los controladores másicos para el control y la medida del caudal de aire cero.**

El caudal de benceno en nitrógeno procedente de las botellas de gas a presión, así como el de los gases considerados como posibles interferentes, se regula mediante controladores-medidores másicos, Figura IV.1.1.5.2, calibrados para caudales comprendidos entre 0-0.4 l/min, 0-2 l/min; 0-12 l/min elegidos en función de las necesidades de caudal. Así pues, la instalación está preparada para poder incorporar al aire “cero” varios contaminantes al mismo tiempo procedentes de botellas a presión.



**Figura IV.1.1.5.2 - Controlador-medidor másico BRONKHORST HIGH-TECH 201DV-AAD-33-E, utilizado para incorporar benceno a la matriz de aire o nitrógeno.**

La entrada del gas portador (nitrógeno) en el equipo de BTX se controla mediante el manorreductor de la botella y se mide con un manómetro ubicado en el interior de los analizadores para garantizar un flujo constante y estable.

Los caudalímetros vienen acompañados de una unidad electrónica que envía los datos a un ordenador a través del software de comunicación FLOWDDE suministrado por Bronkhorst High-Tech. Además, el Grupo de Investigación ha diseñado un programa informático en Excel con macros en Visual Basic que permite grabar los datos recogidos por el medidor cada cierto intervalo de tiempo que puede ser establecido por el usuario.

El principio de medida de los caudalímetros másicos se basa en la transferencia de calor entre el fluido y un capilar caliente. Parte del flujo total es forzado a pasar a través del mismo mediante un dispositivo de flujo laminar en la corriente principal. El diseño de este dispositivo de flujo laminar es tal que las condiciones de flujo en el interior del capilar y en el dispositivo son proporcionales. La diferencia de temperatura registrada por los sensores de temperatura situados antes y después del capilar depende de la cantidad de calor absorbida por el flujo de gas, que es proporcional al caudal del gas.

#### **IV.1.1.6 Sistemas de incorporación de benceno, posibles interferentes y gas portador**

El **benceno** es incorporado a través de una mezcla con nitrógeno contenida en botellas de gas a presión, Figura IV.1.1.6.1. En el transcurso de este Trabajo se han utilizado las siguientes botellas:

Tabla IV.1.1.6.1- Botellas de gas a presión conteniendo mezclas de benceno en nitrógeno.

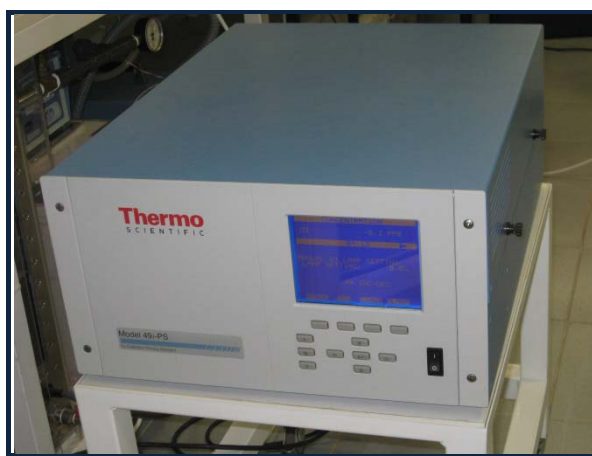
Características	Botella 1	Botella 2	Botella 3	Botella 4
Empresa suministradora	Abelló Linde	Abelló Linde	Abelló Linde	Abelló Linde
Presión de llenado	180 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)
Volumen o carga	7.2 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	6.0 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	7.2 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	7.2 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)
Concentración de benceno	929.3 µg/m <sup>3</sup>	881.1 µg/m <sup>3</sup>	1053.5 µg/m <sup>3</sup>	334.9 µg/m <sup>3</sup>
Incertidumbre expandida	5%	5%	5%	5%

La concentración de benceno de todas las botellas viene detallada en un certificado de análisis según ISO 6141:2007 otorgado por la casa comercial.



Figura IV.1.1.6.1 - Botella de gas a presión conteniendo una mezcla de benceno en nitrógeno.

El **ozono**, considerado como posible interferente en las medidas de benceno, es incorporado mediante un generador fotométrico UV Thermo Electron Corporation modelo 49i-PS capaz de producir ozono a concentración controlada a partir del oxígeno del aire mediante radiación ultravioleta. Este opera sobre el principio de que las moléculas de ozono absorben luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. Se le proporciona aire cero que se divide en dos líneas de gas: una pasa a través de un regulador de presión a una válvula de solenoide para convertirse en el gas “cero” de referencia y la otra pasa a través de un regulador de presión, un ozonificador y un colector hacia otra válvula de solenoide para convertirse en el gas de muestra, esto es, aire con una concentración de ozono conocida, que depende de la intensidad de radiación UV utilizada (que ha sido previamente calibrada). Las válvulas de solenoide alternan los caudales de referencia y muestra entre dos cámaras de medida A y B cada 10 segundos, siendo las intensidades de la radiación UV de cada cámara medidas por los detectores. Por último, calcula la concentración de ozono para cada cámara y envía la concentración media a la pantalla. El caudal procedente del generador de ozono, se regula mediante un controlador-medidor másico BRONKHORST HIGH-TECH F201CV-5KO-RAD-22-E, calibrado para caudales comprendidos entre 0 y 2 l/min.



**Figura IV.1.1.6.2 – Vista del generador de ozono Thermo Electron Corporation modelo 49i-PS.**

Por otro lado, la incorporación de la **mezcla de compuestos orgánicos** se realiza a partir de una mezcla con nitrógeno contenida en botellas a presión. Se han utilizado varias botellas de diferentes mezclas, Tablas IV.1.1.6.2 y IV.1.1.6.3.

**Tabla IV.1.1.6.2- Botellas de gas a presión de mezclas de compuestos orgánicos en nitrógeno, utilizadas como interferentes (Interf.) en la medida de benceno por cromatografía de gases.**

<b>Características</b>	<b>Interf. 1</b>	<b>Interf. 2</b>	<b>Interf. 3</b>	<b>Interf. 4</b>	<b>Interf. 5</b>
<b>Empresa suministradora</b>	Praxair	Praxair	Praxair	Praxair	Praxair
<b>Presión de llenado</b>	150 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)	150 bar (15 °C)
<b>Volumen o carga</b>	1.5 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	1.5 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	1.5 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	1.5 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)	1.5 m <sup>3</sup> (15 °C,1013 bar)
<b>Concentración interferentes</b>	(a)*	(b)*	(c)*	(d)*	(e)*
<b>Incertidumbre</b>	5%	5%	5%	12%	5%

\*Ver Tabla IV.1.1.6.3

**Tabla IV.1.1.6.3 – Concentraciones de los interferentes que contienen cada una de las botellas de gas de la Tabla IV.1.1.6.2.**

	Mezcla del Interf. 1 (a)	Mezcla del Interf. 2 (b)	Mezcla del Interf. 3 (c)	Mezcla del Interf. 4 (d)	Mezcla del Interf. 5 (e)
<b>Tricloroetileno</b>	1.88 µg/m <sup>3</sup>	-	12.2 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>2,4 dimetilpentano</b>	1.91 µg/m <sup>3</sup>	-	12.1 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>2,3 dimetilpentano</b>	1.98 µg/m <sup>3</sup>	-	12.2 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>Heptano</b>	1.90 µg/m <sup>3</sup>	-	12.3 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>Metilciclopentano</b>	1.95 µg/m <sup>3</sup>	-	12.1 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>Ciclohexano</b>	1.94 µg/m <sup>3</sup>	-	12.1 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>Isoheptano</b>	1.98 µg/m <sup>3</sup>	-	12.0 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>2,2,3-trimetilbutano</b>	1.95 µg/m <sup>3</sup>	-	12.1 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>3-etilpentano</b>	1.98 µg/m <sup>3</sup>	-	12.0 µg/m <sup>3</sup>	-	-
<b>Tetracloruro de carbono</b>	2.00 µg/m <sup>3</sup>	17.6 µg/m <sup>3</sup>	-	65.3 µg/m <sup>3</sup>	-
<b>Butanol</b>	-	-	-	-	14.6 µg/m <sup>3</sup>
<b>Isooctano</b>	-	-	-	-	13.7 µg/m <sup>3</sup>
<b>Nitrógeno</b>	El resto	El resto	El resto	El resto	El resto

El gas portador necesario para el funcionamiento de los equipos de medida es el nitrógeno. El tipo de detector que contienen dichos equipos hace necesario que el nitrógeno empleado sea de calidad cromatográfica (calidad 5.0 o superior, es decir, con una pureza del 99.999%), Tabla IV.1.1.6.4.



**Tabla IV.1.1.6.4 – Botellas de gas a presión de nitrógeno, como gas portador de los analizadores de benceno.**

<b>Botella</b>	<b>Botella 1</b>	<b>Botella 2</b>	<b>Botella 3</b>
<b>Empresa suministradora</b>	Air liquide	Messer	Linde
<b>Presión de llenado</b>	200 bar (15 °C)	200 bar (15 °C)	200 bar (15 °C)
<b>Volumen o carga</b>	9.4 m <sup>3</sup>	9.4 m <sup>3</sup>	2.6 m <sup>3</sup>
<b>Pureza</b>	≥99.999%	≥99.999%	≥99.999%

**IV.1.1.7 Mezclador y sistema de toma de muestras**

Es imprescindible que las corrientes de aire cero y las procedentes de las botellas (interferentes y benceno) y del generador de ozono (interferente) se mezclen uniformemente antes de la toma de muestra. Así se minimizan los errores debidos a heterogeneidades en la composición de la mezcla. En el presente Trabajo se han instalado dos mezcladores consecutivos, para asegurar una composición homogénea, minimizando el error. La línea de muestreo que va directamente a los equipos de medida se sitúa inmediatamente después de los mezcladores AFORA 8140. La instalación dispone de una cámara de vidrio, Figura IV.1.1.7.1, con múltiples salidas roscadas (manifold), tanto para la toma de muestras para verificar el comportamiento de los analizadores de ozono en continuo como para la introducción de sondas de medida de las variables de interés (temperatura y humedad).



**Figura IV.1.1.7.1 – Manifold para la toma de muestras.**

Asimismo la instalación dispone de una cámara de vidrio de elevado volumen, Figura IV.1.1.7.2, que es utilizada en ensayos especiales relacionados con captadores pasivos, corrosión, etc.

Todo el sistema de toma de muestras, así como el resto de la instalación, está construido con materiales inertes, esto es, vidrio de borosilicato, teflón®, PFA y acero inoxidable 316, que minimizan los posibles efectos de adsorción de los contaminantes y, además, satisfacen los requisitos de materiales exigidos en la Norma para la realización de los ensayos de Aprobación de Tipo.



**Figura IV.1.1.7.2 - Cámara para la realización de ensayos especiales.**

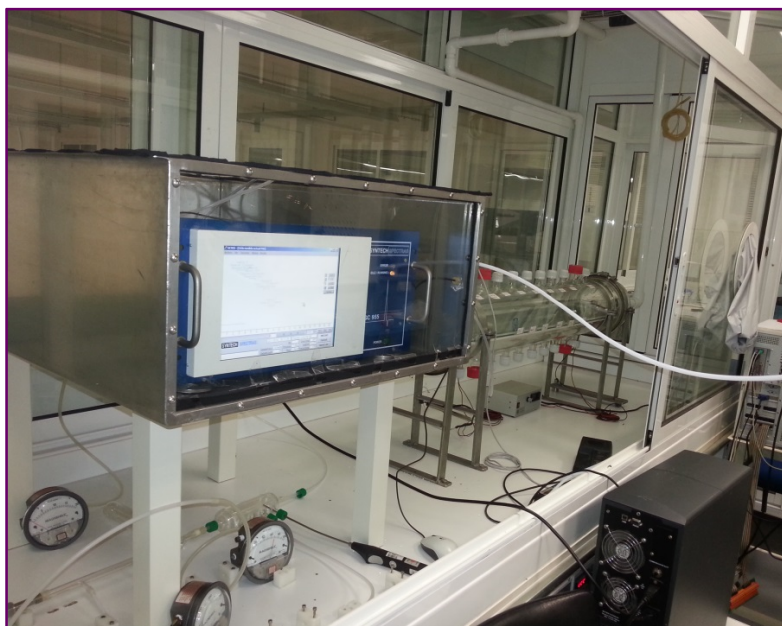
#### **IV.1.1.8 Sistema de control de temperatura, humedad y presión de la muestra**

En prácticamente todas las pruebas es necesaria la humidificación de parte de la corriente de aire cero, y el caudal de aire cero húmedo se calcula a partir de los valores de la humedad relativa y temperatura registrados por un termohigrómetro marca TESTO modelo 645, situado aguas abajo del sistema de dilución de contaminantes, antes de la entrada a los equipos analíticos, instalado en el manifold citado en el apartado IV.1.1.7.

En relación al control de la presión, en la línea de muestra e inmediatamente antes de la entrada al analizador se dispone de un manómetro diferencial Magnehelic, que indica la diferencia de presión entre dos puntos, en este caso entre la presión en la línea de muestreo y la presión exterior del laboratorio, con el objeto de controlar que las fluctuaciones en la presión durante los periodos de toma de muestra del analizador no sean significativas. En el presente Trabajo las fluctuaciones máximas de presión varían entre  $\pm 0.01$  kPa.

#### **IV.1.1.9 Sistema de control de la presión atmosférica y concentración del aire circundante a los analizadores de ensayo**

Para llevar a cabo el ensayo de la influencia de la presión del gas de muestra, desarrollado en el apartado V.2.5 de este Trabajo, ha sido necesario diseñar y construir una caja paralelepípedo de acero inoxidable con una de sus caras laterales de metacrilato, con el fin de visualizar el interior de la misma. El analizador se introduce en el dispositivo, se conecta el cable de alimentación y las líneas de entrada de muestra y gas portador, y se cierra el dispositivo. A continuación, se conecta la línea de entrada de aire contaminado a concentración conocida directamente al interior del dispositivo, y mediante la regulación de dicho caudal y la válvula de escape del dispositivo se controla la presión del interior. Información detallada del funcionamiento del mismo se recoge en el apartado V.2.5.



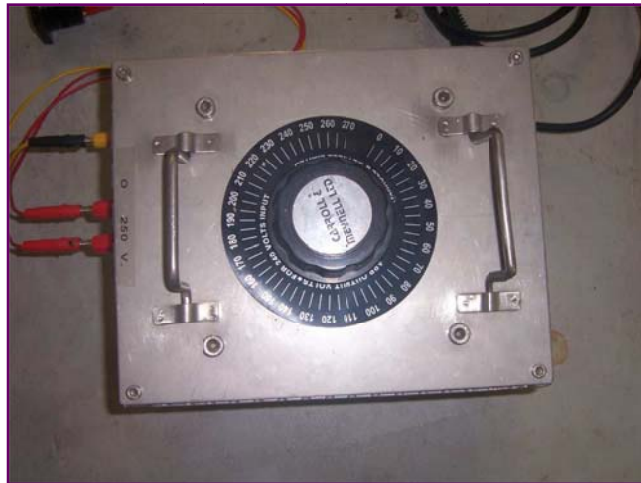
**Figura - IV.1.1.9.1 – Dispositivo de control de la presión y concentración del aire circundante al analizador.**

#### **IV.1.1.10 Estabilizador de voltaje y transformador de corriente multivariable**

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  $\pm 1\%$ .

El estabilizador de tensión o SAI es necesario para estabilizar el voltaje de la red eléctrica que podría afectar al funcionamiento del equipo.

Por otro lado, el transformador de corriente multivariable sirve para realizar variaciones de dicho voltaje, necesarias para la realización del ensayo que determina la influencia del mismo, Figura IV.1.1.10.1.



**Figura IV.1.1.10.1 - Transformador de corriente multivariable (vista en planta).**

#### **IV.1.1.11 Sistema de acondicionamiento térmico de la instalación**

Todos los elementos de la instalación a partir del cambiador de calor descrito en el apartado IV.1.1.3 están en el interior de una cámara de aluminio y vidrio con control de temperatura entre 0 y 30 °C. Para ello se dispone de dos equipos frigoríficos, habiéndose incorporado a uno de ellos dos resistencias eléctricas que, conjugadas, permiten obtener temperaturas dentro del rango anterior con una variación máxima de  $\pm 2$  °C. Esta cámara está a su vez dentro de un habitáculo que permite un mejor aislamiento del citado encerramiento del ambiente termohigrométrico del laboratorio, Figura IV.1.1.11.1.



**Figura IV.1.1.11.1 - Doble cámara de vidrio. En el interior de la más pequeña se sitúa el sistema de generación de mezclas de gases.**



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

La Norma define “estación de medida” como el *recinto localizado en campo, en el cual se ha instalado un analizador automático de medida de benceno en aire ambiente, de tal manera que su funcionamiento y operación cumplan los requisitos prescritos.*

La selección de una estación de medida para el ensayo de campo debe cumplir los siguientes criterios especificados en la Norma:

- Localización: urbana, 4-5 m del bordillo.
- Infraestructura de la estación de medida.
- Suficiente capacidad del distribuidor de muestreo.
- Espacio suficiente para colocar dos analizadores junto con los gases para calibración.
- Control de la temperatura del aire circundante para los analizadores.
- Otros aspectos que podrían considerarse: accesibilidad.

Para la realización del ensayo de campo los analizadores se han ubicado en la Estación de Alcantarilla, integrada en la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (CARM), Figura IV.1.2.1, localizada en la calle Santa Teresa, de la mencionada población (Coordenadas UTM: 30 S 655392 4204649; Código Nacional: 30005002), Figura IV.1.2.2, en un área residencial a unos 100 metros de distancia de las vías de tráfico, entre ellas la Autovía MU-30 y la carretera Nacional 340. Es importante mencionar que se localiza cerca de industrias químicas y farmacéuticas.



**Figura IV.1.2.1 – Estación de Vigilancia Atmosférica de Alcantarilla, Murcia (España).**

Dispone de los siguientes equipos utilizados durante el ensayo de campo:

- Generador de aire cero: Thermo Electron Corporation 1160 Zero Air Supply (Nº serie: 0802126878).
- Calibrador multigas: Thermo Scientific Model 146i Dynamic Gas Calibrator (Nº serie: 0802127201).





Figura IV.1.2.2 – Localización de la Estación de Vigilancia Atmosférica de Alcantarilla.

Fuente: [CARM, 2015]

La estación utilizada, como se deduce de lo anterior, no cumple los requisitos establecidos en la Norma, pero era la única disponible para la realización de los ensayos de campo por motivos logísticos.

### IV.1.3 Analizadores ensayados de benceno, tolueno y xilenos (BTX) en aire ambiente por cromatografía de gases

#### IV.1.3.1 Procedencia de los analizadores de BTX ensayados

Las pruebas del Ensayo de Aprobación de Tipo deben realizarse con 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, se han evaluado **dos analizadores de la**

**misma marca comercial y modelo** con la certificación de Tipo Aprobado según la Norma EN 14662-3:2005 emitida por el Center for Environmental Measurement, Environmental Data Collection and Equipment Security (UMEG) de Alemania, Anexo IV de este Trabajo. Sorprendentemente, una de las características de funcionamiento a evaluar (la dependencia a la Presión del gas de muestra) no fue ensayada para dicha certificación, y aún así, se le otorgó la denominación de tipo aprobado.

Es conveniente, además, realizar las siguientes consideraciones:

1. Debido al elevado coste de estos equipos, el Grupo de Investigación decidió adquirir uno de los equipos de medida y el otro fue cedido para este fin por los gestores responsables de la calidad del aire de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.
2. Por motivos de confidencialidad, se ha omitido la marca comercial 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.
3. El Analizador I, antes de este proyecto, no había sido utilizado nunca en campo y fue adquirido en 2006.
4. La disponibilidad del Analizador II ha dependido de las necesidades de la Red de Vigilancia de la CARM, instalado en una de sus estaciones en 2006.

### IV.1.3.2 Funcionamiento de los analizadores de BTX ensayados

El objetivo de este sistema de cromatografía es separar los hidrocarburos que componen una mezcla en sus compuestos individuales y cuantificarlos. Concretamente, estos analizadores se han creado para la medida de benceno, tolueno e isómeros de xileno en aire ambiente.

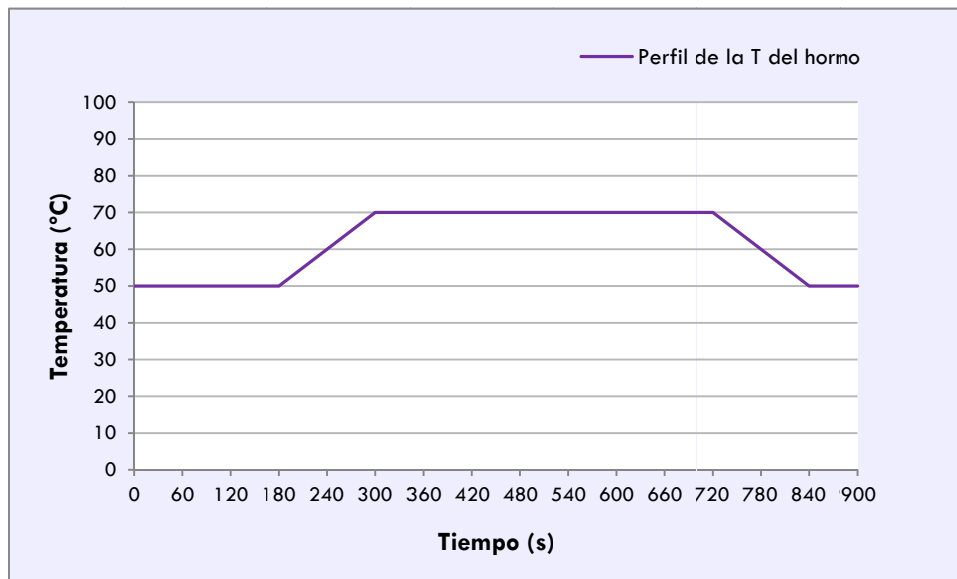


Figura IV.1.3.2.1 – Imagen de un analizador de BTX.

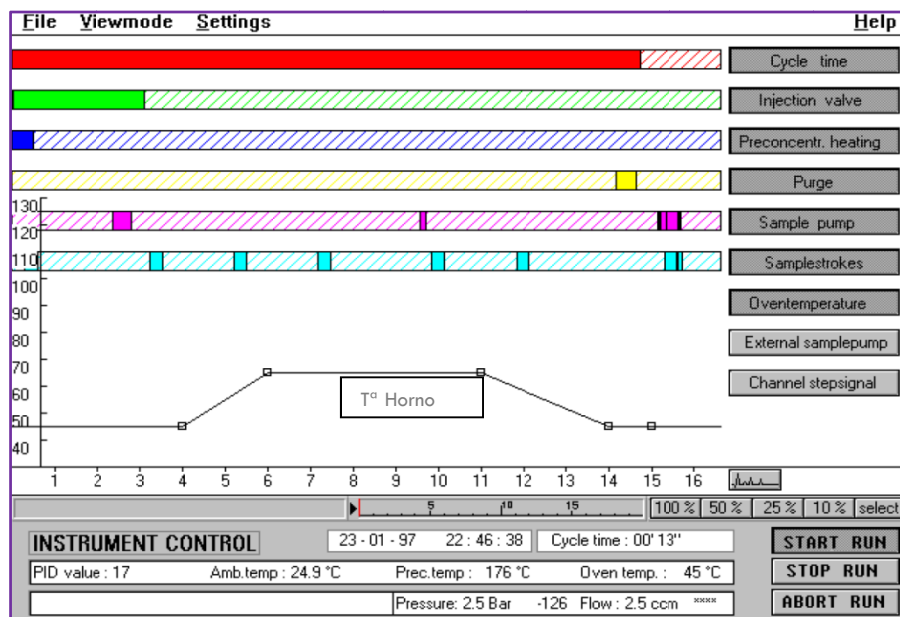
En líneas generales, se hace pasar el aire ambiente a través de un lecho adsorbente o preconcentrador donde se retiene la mezcla de BTX y demás componentes. La mezcla captada se desorbe térmicamente y es arrastrada por un gas portador inerte, en este caso nitrógeno, a una columna capilar. En función del punto de ebullición de cada compuesto y de su afinidad con el material de relleno del preconcentrador, cada compuesto pasará a la columna con mayor o menor rapidez, y los hidrocarburos con un punto de ebullición mayor se eliminarán de la precolumna por retroflujo. Finalmente, un detector de foto-ionización detecta y cuantifica la muestra.

El análisis de las muestras se puede realizar a temperatura constante (isotermo) o mediante un programa de temperatura. Esta última opción es la utilizada en este Estudio. Con un gradiente de temperatura del horno entre 50-70 °C, Figura IV.1.3.2.2, los compuestos con mayores diferencias entre sus temperaturas de ebullición se pueden separar en ciclos de tiempo aceptables. Después del análisis, es necesario recuperar las condiciones iniciales (mediante enfriamiento), que se lleva a cabo durante unos minutos,

antes de dar comienzo al siguiente ciclo de medida. En la Figura IV.1.3.2.3 se puede observar la configuración del programa de un analizador de BTX.



**Figura IV.1.3.2.2 – Gradiente de temperatura del horno de los analizadores ensayados en este Trabajo.**



**Figura IV.1.3.2.2 – Ejemplo de configuración de un programa para el análisis de benceno. El hipotético perfil de las variaciones de temperatura del horno puede ser observado. En el eje de abscisas se representa el tiempo (min) y en ordenadas la temperatura (°C).**

La medida automática de muestras de aire con estos analizadores conlleva un procedimiento especial: la muestra pasa a través de un bucle o lazo y es bombeada hacia la columna cromatográfica fluyendo bajo una ligera sobrepresión. El recorrido del gas portador y de la muestra a través del sistema es complicado: por medio de una sofisticada válvula de 10 vías que conmuta entre dos modos -posición 1 y posición 2- los flujos se reciben en la dirección correcta en cada etapa.

En la Figura IV.1.3.2.3 A y B se observa una visión general de las líneas de gas en ambos modos de funcionamiento de la válvula:

Por un lado, cuando el analizador está en modo muestreo y análisis (posición 2) están sucediendo simultáneamente tres actividades:

- La muestra de aire es introducida al analizador mediante el “Sample piston”, desde el puerto de muestreo denominado “Sample input” y pasa por el tubo preconcentrador donde se quedan retenidos los contaminantes (línea de color rojo).
- La columna de separación es purgada con gas portador (línea verde).
- Los compuestos que se encuentran en la columna de análisis, procedentes del aire muestreado en el ciclo anterior, son arrastrados hasta el detector PID.

Por otro lado, cuando el analizador está en modo inyección (posición 1) los compuestos que habían sido preconcentrados en la posición anterior, son arrastrados mediante el gas portador e inyectados en la columna cromatográfica. A continuación, el tubo preconcentrador es purgado con gas portador.

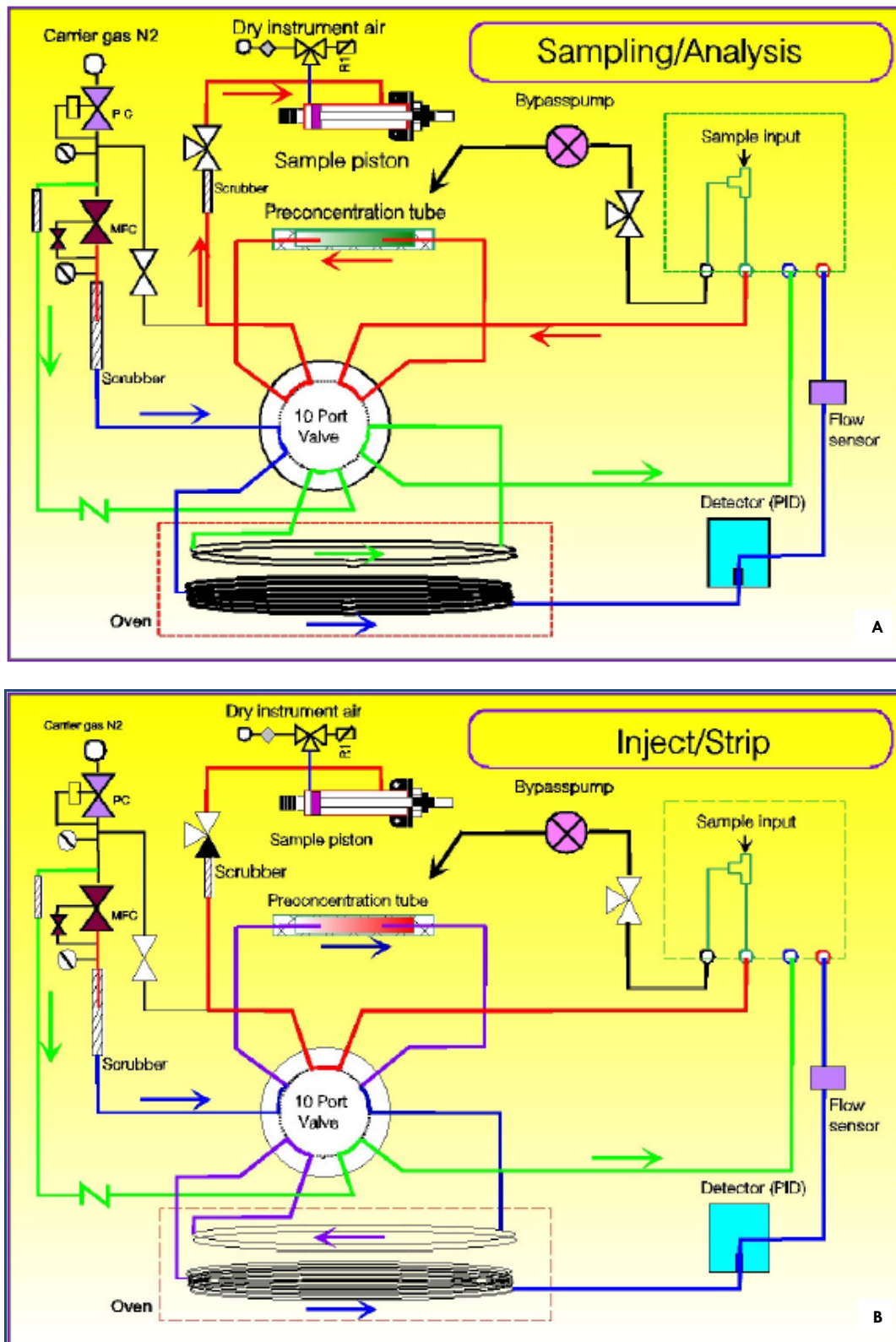


Figura IV.1.3.2.3 – Diagrama de funcionamiento de los analizadores de benceno ensayados.  
 A) modo de muestreo y análisis (posición 2); B) modo inyección (posición 1).

A continuación se describen en detalle las distintas etapas:

### Muestreo y preconcentración

El volumen de muestra que se puede introducir en el bucle depende de la concentración de los compuestos que van a ser analizados: desde 75  $\mu\text{l}$  para niveles de  $\mu\text{mol/mol}$  hasta 3 ml para niveles de  $\text{nmol/mol}$ .

Los analizadores de benceno ensayados trabajan de forma semicontinua. En cada ciclo, el primer paso es la purga de la línea neumática de toma de muestra mediante una pequeña bomba de membrana con una capacidad de 1.5 l/min, que dependiendo de la distancia del instrumento a la fuente se activa desde 10 segundos hasta varios minutos. A continuación la bomba se desconecta y con la ayuda de un sistema neumático de pistón indirecto, Figura IV.1.3.2.4, el cromatógrafo introduce una muestra de aire de 35 ml de volumen en el bucle de muestreo que se preconcentra en una columna Tenax. Este procedimiento se puede repetir hasta que se consiga suficiente cantidad (en este caso se repite 5 veces), obteniéndose una muestra concentrada entre 10 y 400 veces más que la muestra de partida.

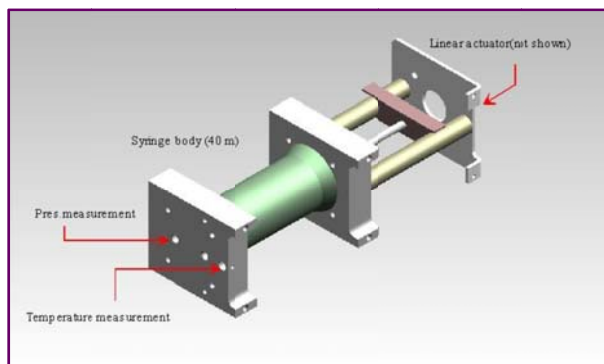


Figura IV.1.3.2.4 – Diagrama del sistema neumático de pistón.

Para los hidrocarburos con puntos de ebullición por debajo de 20 °C la capacidad de adsorción del medio puede presentar dificultades, y parte de los compuestos pueden pasar sin ser adsorbidos durante el muestreo. Esta capacidad de adsorción puede ser incrementada enfriando el tubo de preconcentración durante la adsorción.

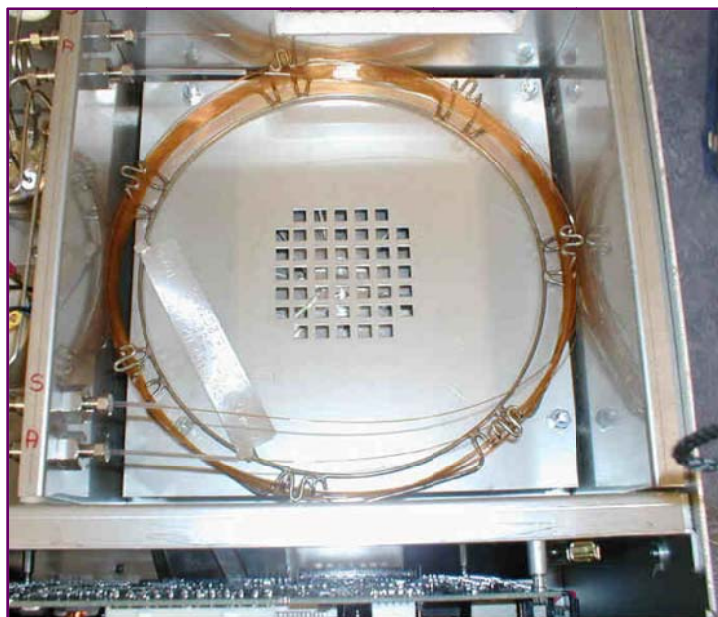
Durante cada ciclo se realiza la preconcentración del ciclo siguiente con lo que se consigue reducir el tiempo total del ciclo de medida.

### **Desorción y arrastre**

La muestra es desorbida en un corto periodo de tiempo mediante el calentamiento rápido del tubo de preconcentración. Después de conmutar la válvula de 10 vías el sistema pasa al “modo inyección o posición 1” dirigiendo la muestra hacia la columna cromatográfica mediante el gas portador. Después de esta etapa, el tubo de preconcentración se puede purgar para eliminar restos de aire o humedad haciendo pasar a contracorriente el gas portador.

Los dos analizadores ensayados están provistos de una columna capilar, Figura IV.1.3.2.5, tipo AT5 (tipo de columna comercial) de 15 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y recubrimiento de 1  $\mu\text{m}$ , y dividida en dos partes: una primera denominada por el fabricante como de arrastre o separación, de 2 m de longitud, y otra denominada de análisis, de 13 m, con características idénticas: ambas son tubos de sílice recubiertos con una película de polímero adsorbente para sustancias con punto de ebullición entre 40 y 250 °C. El objetivo es evitar un análisis prolongado por la necesidad de esperar la elución de las sustancias con mayor punto de ebullición. Los compuestos que ya han pasado por la columna de arrastre, y se han separado total o parcialmente, continúan su camino a través de la columna de análisis, donde se terminan de separar en la medida de lo posible, hasta el detector.





**Figura IV.1.3.2.5- Columna capilar en el horno.**

### **Tiempo de retención y del ciclo de medida**

Los dos analizadores ensayados están preconfigurados para que las señales detectadas por el PID dentro de siguientes ventanas sean identificadas como benceno:

	<b>Ventana (segundos)</b>
<b>Analizador I</b>	176-212
<b>Analizador II</b>	148-182

El tiempo que tarda el contaminante en llegar al detector desde la columna cromatográfica se le conoce como el tiempo de retención (en segundos) y debe estar comprendido entre los rangos antes citados.

Por otra parte, el tiempo de un ciclo de medida completo depende de los siguientes factores:

- Diferencias en los puntos de ebullición de los compuestos que van a ser analizados.

- Caudal de gas portador a través de la columna
- Temperatura

En los dos analizadores ensayados el tiempo del ciclo de medida es de quince minutos. Es importante recordar que durante cada ciclo de medida se lleva a cabo el muestreo de la muestra que va a ser analizada en el siguiente ciclo.

En la Figura IV.1.3.2.6 se observa una captura de pantalla de un analizador de BTX que muestra el cromatograma obtenido tras un análisis de aire. El primer pico coloreado de negro corresponde al benceno, el segundo al tolueno y los siguientes al etilbenceno, p-xileno y o-xileno.

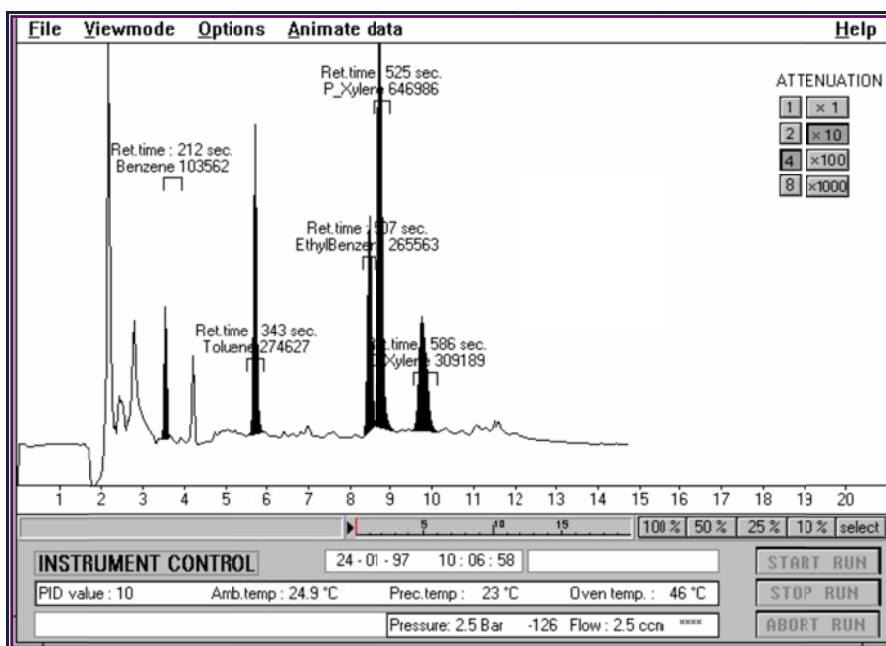


Figura IV.1.3.2.6 – Captura de pantalla de un analizador de BTX.

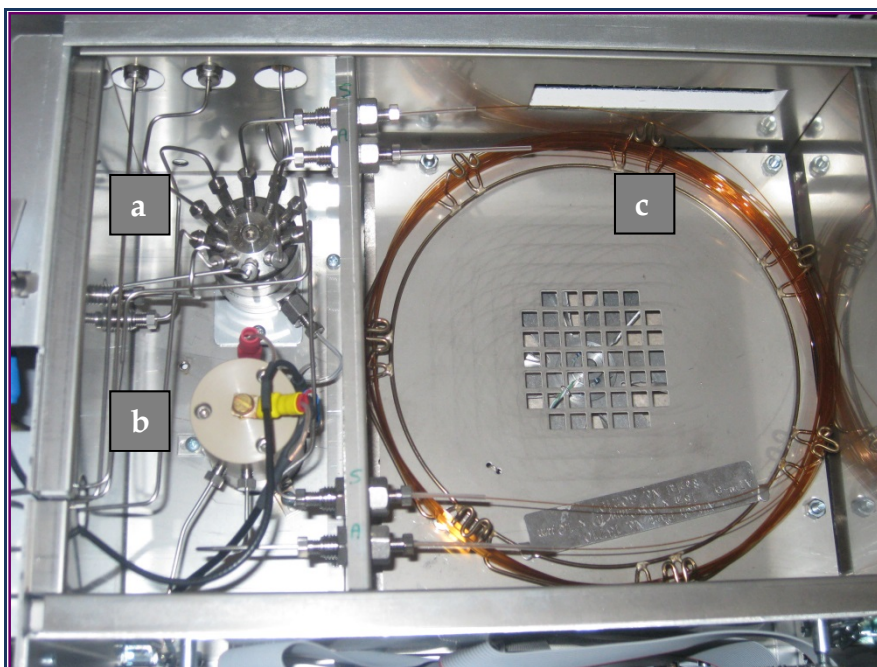
### IV.1.3.3 Elementos de los analizadores de BTX ensayados

#### Detector de fotoionización (PID, Photo-Ionization Detection)

Los detectores más utilizados en cromatógrafos para la determinación de estos compuestos son de tipo PID dado que posibilitan la medida de bajas concentraciones de sustancias químicas ionizables, tales como COV y otros gases tóxicos [Clark, *et al.*,

1984]. El detector de fotoionización está especialmente indicado para aplicaciones que requieran medidas en continuo: es estable y sensible y no requiere gases especiales. Su sensibilidad posibilita la medición de un amplio rango de compuestos tóxicos desde niveles de pmol/mol a  $\mu\text{mol/mol}$ . El límite inferior de detección de benceno, según las especificaciones del fabricante, es de  $0.3 \mu\text{g/m}^3$  y como gas portador utiliza nitrógeno de calidad 5.0 o superior, a una presión aproximada de 3 bar y un caudal de 5 ml/min.

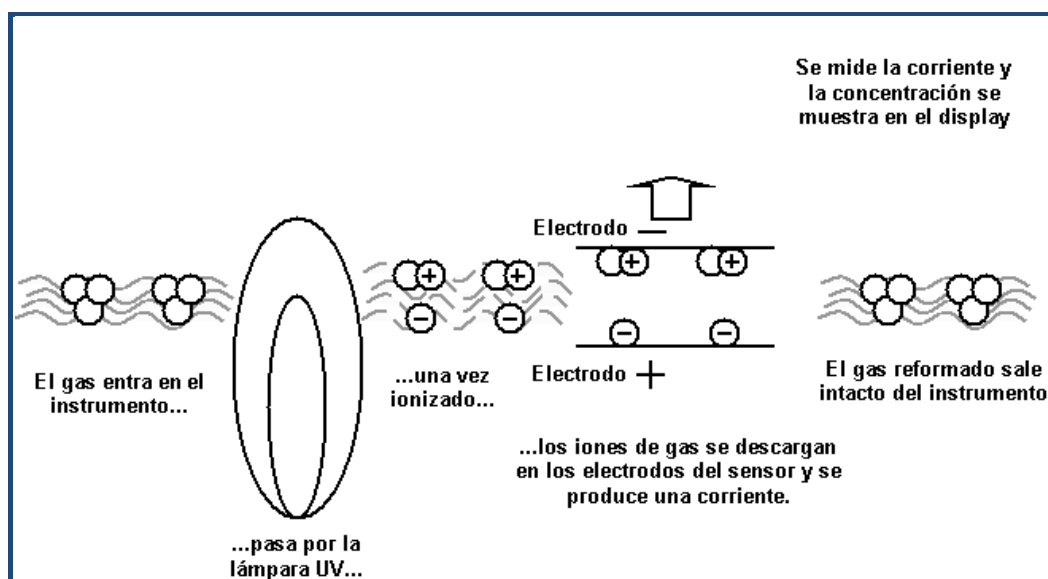
Para la ionización de las moléculas del gas se utiliza un emisor ultravioleta (UV) contenido en un dispositivo estanco a vacío y con una ventana de fluoruro de magnesio, calidad UV, que lo mantiene aislado del gas portador. La salida de la lámpara es aproximadamente  $100 \mu\text{V}$  de fotones con 10.6 eV contenidos en un haz de 6 grados de ancho. Las moléculas se excitan con dicha radiación formándose electrones e iones con carga positiva. Estas partículas cargadas eléctricamente producen una corriente que se puede medir fácilmente; la intensidad de la corriente formada es función directa de las masas de contaminantes, que pueden disociarse, introducidas en el cromatógrafo.



**Figura IV.1.3.3.1 - Vista superior del interior de uno de los analizadores de BTX ensayados en este Trabajo. a) Válvula de 10 vías; b) Detector PID; c) Columna capilar.**

La energía necesaria para ionizar un compuesto es conocida como el **Potencial de Ionización (PI)**, medido en electrón voltios (eV). La energía de luz emitida por una lámpara UV se mide también en eV. Si el PI de una muestra de gas es menor que la emisión de la lámpara la muestra se ioniza.

Para este caso en concreto, los detectores de los analizadores ensayados son de 10.6 eV, como se ha citado anteriormente. Como el benceno necesita un PI de 9.24 eV, la energía procedente de estos detectores es suficiente para la ionización de dicho compuesto. El volumen de la célula de medición de los detectores es de 50  $\mu$ l.



**Figura IV.1.3.3.2 – Descripción del funcionamiento de un detector PID al paso de una corriente de gas.**

**Fuente:** [Tecnicsuport programación, soluciones e informáticos S.L].

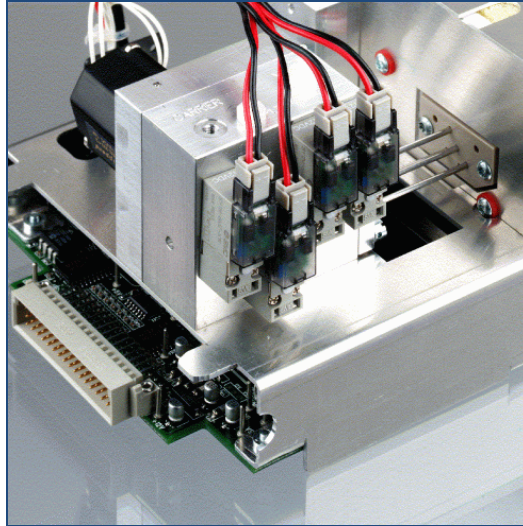
### Sistema neumático

Es el sistema encargado de suministrar y medir el caudal de aire muestreado. Está compuesto por:

- Una bomba de membrana con una capacidad de 1.5 l/min, citada anteriormente.
- Un regulador de flujo que mantiene el caudal necesario en el sistema de medida.

- Un sensor de caudal.
- Un sensor de presión, Figura IV.1.3.3.4.

Además, se emplea un filtro en la entrada de la muestra que elimina las partículas de polvo contenidas en la muestra a analizar.



**Figura IV.1.3.3.3 – Imagen del sistema neumático**

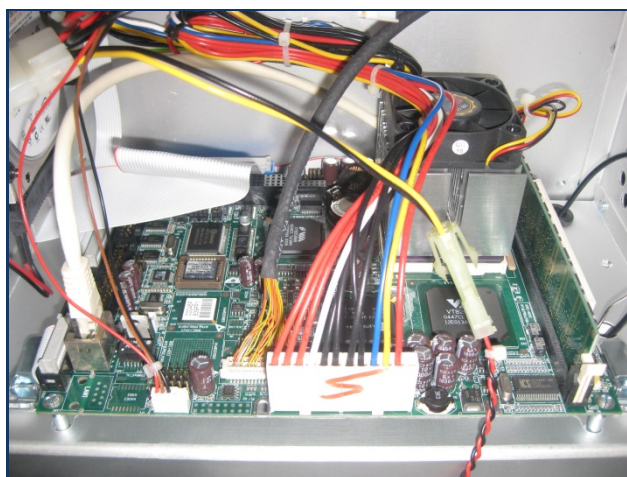


**Figura IV.1.3.3.4 – Vista detallada del sensor de presión (medidor de presión y válvula de regulación) del gas portador (nitrógeno).**

### **Sistema electrónico de medida**

Es el encargado de efectuar las lecturas de la intensidad de la corriente y transformarlas en las concentraciones instantáneas de BTX. Igualmente, realiza una revisión continuada de los parámetros operativos del equipo, compensa las medidas de la presión y temperatura por defecto, almacena los datos y establece el protocolo de transmisión de los mismos, etc.

Además, los cromatógrafos están dotados de un PC industrial estándar con sistema operativo Windows. El hardware de ambos es un microprocesador 80486 DX4 100 16Mb, disco duro >3Gb, disquetera 1.4 Mb, pantalla monocroma LCD de 9.5 pulgadas, 2 x RS232 E/S y 1 puerto paralelo. Los programas instalados son: Dos y Windows 3.11 y el control del equipo es directo mediante teclado y/o ratón, o vía host remoto (RS232/modem).



**Figura IV.1.3.3.5 – Vista del sistema electrónico de uno de los analizadores de BTX estudiado.**

**Requerimientos generales según fabricante:**

Requerimiento	Valor
Energía	220 V CA
Temperatura circundante	5-35 °C
Humedad Relativa	20-90%

**IV.1.3.4 Posibles interferencias de los analizadores de BTX**

Los interferentes en cromatografía de gases son todas aquellas sustancias que tienen, en unas mismas condiciones de operación, un tiempo de retención igual o aproximado al tiempo de retención del compuesto de interés.

Los interferentes potenciales considerados en la norma UNE EN 14662-3:2006 son:

- El vapor de agua, dentro del intervalo 20 y 80% de humedad relativa (a 20 °C).
- El ozono.
- Mezcla de compuestos orgánicos: metilciclopentano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,4-dimetilpentano, tetraclorometano, ciclohexano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilhexano, 3-etilpentano, tricloroetileno y n-heptano.

#### IV.1.3.5 Calibración de los analizadores de BTX ensayados

Como se ha explicado anteriormente, la toma de muestras de los cromatógrafos consiste en la aspiración de un volumen constante de aire ( $V$ ) que contiene cierta masa de benceno ( $m$ ). Dicha masa cuando llega al detector se ioniza, de tal manera que en los electrodos se genera una corriente eléctrica (definida por su intensidad y el tiempo de paso de la misma) que es proporcional a la masa  $m$  de benceno. El registrador del equipo está configurado para proporcionar un pico cuya área es proporcional a la corriente eléctrica generada. Este mecanismo es el que permite la cuantificación, dado que **hay una relación biunívoca entre la masa de benceno que llega al detector y el área del pico cromatográfico. Dicha relación puede establecerse también entre la concentración de benceno en el aire muestreado ( $C=m/V$ ) y el área del pico, dado que el volumen de aire aspirado es constante.**

Teniendo en cuenta lo anterior, la calibración consiste en relacionar las concentraciones patrón de benceno introducidas en el analizador, expresadas en las unidades adecuadas ( $\mu\text{mol/mol}$ ,  $\text{nmol/mol}$ ,  $\mu\text{g/m}^3$ , etc.) y las áreas de los picos cromatográficos. Posteriormente, un programa interno interpreta y convierte las relaciones concentración-área en una función de calibración que, en ciertos casos, puede ser seleccionada por el usuario entre varias disponibles en el equipo. En otros términos, con la calibración se determina el factor de conversión para el cálculo automático de las concentraciones a partir de los valores de las áreas de los picos y permite verificar el funcionamiento del equipo. En la Figura IV.1.3.5.1 se muestra una recta de regresión genérica de un cromatógrafo de benceno. Inicialmente se introducen concentraciones patrón de benceno conocidas  $-C_p-$ , el analizador mide las correspondientes áreas de los







Los cromatógrafos utilizados en este Trabajo disponen de tres funciones de calibración diferentes:

1.- “Recta de regresión con el punto de base fijado (obligado) en el origen de coordenadas (0,0)”, recomendada por el fabricante para su uso habitual.

2.- “Recta de regresión sin el punto de base fijado”, esto es, sin que pase por el punto 0,0. Este es ejemplo de la Figura IV.1.3.5.1.

3.- “Regresión no rectilínea”, que es una función polinómica de segundo orden, considerada la adecuada según el fabricante cuando es necesario medir en enclaves con grandes variaciones de concentración (muy altas o muy bajas), o bien cuando los compuestos tienen puntos de ebullición elevados que provocan desviaciones en las rectas de regresión en el rango superior de concentración.

En el Capítulo V de Resultados Experimentales se detallan los datos del ensayo realizado para elegir y seleccionar la función de calibración más idónea, entre las tres opciones.

Por otro lado, la calibración debe llevarse a cabo utilizando patrones gaseosos adecuados y en el mismo lugar de la medida, laboratorio o campo, de manera que el equipo opere en su modo normal de funcionamiento y se eviten diferencias entre los análisis de los patrones durante la calibración y las medidas ambientales posteriores.

La calibración se puede realizar con botellas de gases o tubos de permeación. Lo habitual en operaciones de calibración rutinarias es utilizar botellas de gases conteniendo patrones que se conectan a un diluidor que dispone de aire cero, lo que permite obtener varios niveles de concentraciones, aunque a veces se utiliza el gas de la botella sin diluir. En el laboratorio se suelen emplear cualquiera de los dos sistemas citados.

Según el fabricante de los equipos utilizados en este Trabajo, la mayor concentración a utilizar durante la calibración deberá estar en la región donde se espera la máxima concentración ambiental. También subraya que la desviación de la

linealidad (recta de regresión) ocurre, en general, en los extremos superior e inferior de los rangos de concentración seleccionados.

El fabricante de los equipos evaluados distingue:

- Una calibración básica multipunto, para determinar la “linealidad” y el funcionamiento del equipo con al menos cinco concentraciones distintas. Los equipos vienen con una calibración de este tipo. No obstante, recomienda que el usuario realice una nueva calibración con su propio gas. Para ello, se debe calibrar el punto cero (con aire cero) y al menos tres concentraciones diferentes. Para cada concentración deberán medirse tres o más réplicas. Este apartado está de acuerdo con los criterios propuestos por Fernández, (2008): para cada nivel de concentración patrón se recomienda efectuar varias medidas iguales, dado que si se utiliza una sola medida puede verse comprometida la seguridad en las predicciones y sus intervalos de confianza asociados aumentan considerablemente. Además, un mayor número de puntos de calibración implicará mayor representatividad de su función.
- Una validación de control para comprobar si la estabilidad y sensibilidad del instrumento son adecuadas. Para ello, es suficiente determinar aire cero y un punto de concentración (por ejemplo, el mayor utilizado en la calibración multipunto).

Para la calibración de los cromatógrafos ensayados en este Trabajo se han utilizado botellas de gas a presión con una concentración de benceno conocida y ocho diluciones distintas con concentraciones comprendidas entre 0 y el 100% del rango de certificación de la norma UNE EN 14662-3:2006. La frecuencia de las calibraciones se comenta más adelante en las pruebas correspondientes.

## IV.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

### IV.2.1 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en laboratorio

#### IV.2.1.1 Requisitos operacionales

En determinadas pruebas, como es el caso de la Falta de Ajuste, la Desviación típica de repetibilidad o la Deriva, se evalúan propiedades intrínsecas de los equipos. En otras, por el contrario, se estudian los efectos de ciertas variables externas como pueden ser la presión, temperatura o 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, aparte de la variable evaluada en cuestión, permanezcan constantes, dentro de unos rangos determinados.

En este sentido, la Tabla IV.2.1.1.1 recoge los valores de consigna y la estabilidad exigidos en el apartado 8.7 de la norma UNE EN 14662-3.

**Tabla IV.2.1.1.1 - Puntos de consigna y estabilidad de la presión, temperatura, caudal y voltaje.**

<b>Variables</b>	<b>Valores por defecto utilizados para el cálculo de la incertidumbre</b>
<b>Temperatura circundante</b>	$(293 \pm 2) \text{ K}$
<b>Variación de la presión de muestreo</b>	$(\text{Ambiente} \pm 0.2) \text{ kPa}$
<b>Variaciones de voltaje</b>	$(230 \pm 2.5) \text{ V}$
<b>Humedad relativa de la muestra</b>	$(50 \pm 10) \%$

Estas condiciones de las pruebas determinan de forma directa el equipamiento necesario comentado en el apartado IV.1 y el rango de operación de la instalación de atmósferas controladas a diseñar.

### IV.2.1.2 Sistemas de generación de mezclas patrón

La norma UNE EN 14662-3 indica en su apartado 8.5.2.3 que los gases de ensayo deben ser trazables a patrones nacionales, a no ser que se establezca de otro modo. Los métodos válidos para la generación de mezclas son los recogidos en la Tabla IV.2.1.2.1.

**Tabla IV.2.1.2.1 - Métodos propuestos por la norma UNE EN 14662-3 para la generación de patrones gaseosos.**

Método	Descripción	Trazabilidad/Norma a utilizar
<b>Gravimetría</b>	Botella de gas con un contenido de benceno en niveles de unos pocos $\mu\text{mol/mol}$	ISO 6142
<b>Tubos de permeación</b>	Determinación de la pérdida de masa de benceno de un tubo permeable conteniendo benceno	ISO 6145-10
<b>Dilución dinámica</b>	Mezcla dinámica del gas de una botella con aire cero	ISO 6145-7
<b>Dilución estática</b>	Preparación por medio de inyección de cantidades conocidas de benceno un volumen conocido de gas diluyente	ISO 6144
<b>Difusión</b>	Preparación usando tubos de difusión	ISO 6145-8

#### IV.2.1.2.1 Cálculo de las concentraciones de mezclas generadas por dilución dinámica

Las mezclas de benceno e interferentes se realizan en este Trabajo por dilución dinámica mediante el empleo de la cámara de atmósferas controladas. Así, en función del rango de certificación de los analizadores de benceno, que determina las concentraciones de ensayo, y de los caudales máximos y mínimos de aire cero y de gas contaminante se calculan las concentraciones de las mezclas en las botellas de gases.

Las variables anteriores, esto es, la concentración de la botella, los caudales de aire cero y de gas contaminante y la concentración de ensayo están relacionados entre sí mediante la ecuación IV.2.1.2.1.1 obtenida al realizar un balance de materia en el sistema respecto al gas de ensayo.

$$C_p = \frac{C_{bot} \cdot q_{bot}}{Q_{ac} + q_{bot}} \quad (\text{ec. IV.2.1.2.1.1})$$

donde  $C_p$  es la concentración patrón del gas contaminante generado en la mezcla generada,  $C_{bot}$  y  $q_{bot}$  son la concentración y el caudal de la mezcla procedente de la botella, respectivamente, y  $Q_{ac}$  es el caudal de aire cero empleado para diluir.

En el caso de la incorporación de  $n$  componentes al aire cero, la concentración de cada uno de ellos se calcula mediante la ecuación IV.2.1.2.1.2

$$C_{p_i} = \frac{C_{bot_i} \cdot q_{bot_i}}{Q_{ac} + \sum_1^n q_{bot_i}} \quad (\text{ec. IV.2.1.2.1.2})$$

donde el subíndice  $i$  hace referencia al componente en estudio. Esta expresión es válida cuando los contaminantes proceden de botellas a presión diferentes.

Si todos los componentes que se añaden proceden de la misma botella, como es el caso de la mezcla de compuestos orgánicos, la expresión a utilizar es:

$$C_{p_i} = \frac{C_{bot_i} \cdot q_{bot_i}}{Q_{ac} + q_{bot_i}} \quad (\text{ec. IV.2.1.2.1.3})$$

De acuerdo con estas expresiones, para una concentración dada de botella,  $C_{bot}$ , se obtendrá la concentración máxima de contaminante en la mezcla cuando se utilice el máximo valor de  $q_{bot}$  y el mínimo de  $Q_{ac}$ .

A partir de dichas ecuaciones, también se puede obtener la concentración que debe tener la botella que contiene una sustancia de interés.

$$C_{bot_i} = \frac{(Q_{ac} + q_{bot}) \cdot C_{p_i}}{q_{bot}} \quad (\text{ec. IV.2.1.2.1.4})$$

Así pues, el primer paso para calcular las concentraciones de las botellas es determinar la concentración máxima de la misma con la que se podría conseguir la mínima concentración de ensayo. Este cálculo se realiza a partir del caudal máximo de aire cero ( $\approx 200$  l/min) y el mínimo de la botella (0-400 ml/min) y, al contrario, con la concentración  $C_{bot}$  y el caudal máximo de la botella y mínimo de aire cero se calcula la máxima concentración de contaminante que se puede obtener. Si esta concentración es superior a la máxima requerida para llevar a cabo los ensayos, será suficiente con una única botella. En el caso contrario, habrá que utilizar otra botella adicional. El nuevo cálculo se realiza de forma análoga al anterior sólo que ahora la concentración mínima de ensayo es la máxima que se puede obtener con la botella anterior. En el presente Estudio, es suficiente con una sola botella de benceno para obtener todo el rango de concentraciones de ensayo.

#### IV.2.1.2.2 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 IV.2.1.2.2.1, con las siguientes bases y supuestos:

- i) El aire seco procedente del compresor está exento de humedad.
- ii) 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:

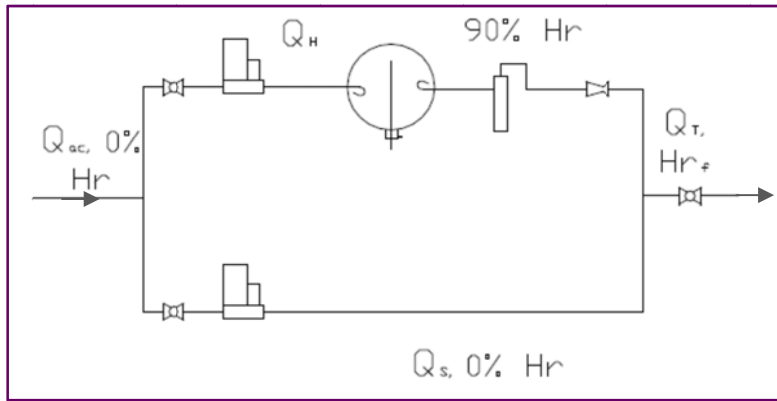
$$Q_T \left( \frac{kg_{vapor}}{kg_{aire\ seco}} \right)_{Hrf} = Q_H \left( \frac{kg_{vapor}}{kg_{aire\ seco}} \right)_{90\%,T} \quad (\text{ec. IV.2.1.2.2.1})$$

$$Q_{ac} = Q_H + Q_S \quad (\text{ec. IV.2.1.2.2.2})$$

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



#### IV.2.1.2.2.1 - 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 benceno. Mediante la ecuación IV.2.1.2.2.3 se relaciona el caudal volumétrico del vapor de agua,  $q_{H_2O}$ , en función de la razón máscas de humedad,  $W$ , y el caudal de aire seco total. Los caudales de agua y aire se expresan en l/min y la masa de vapor de agua por la masa de aire seco como  $W$ .

$$q_{H_2O} = W \cdot Q_{ac} \cdot \frac{28.8}{18} \quad (\text{ec. IV.2.1.2.2.3})$$

La concentración de vapor de agua,  $c_{H_2O}$  en  $\mu\text{mol/mol}$ , se puede calcular a partir de la ecuación IV.2.1.2.2.4.

$$c_{H_2O} = \frac{W}{W + \frac{18}{28.8}} \cdot 10^6 \quad (\text{ec. IV.2.1.2.2.4})$$

### IV.2.1.3 Incertidumbre de las concentraciones patrón generadas

La norma 14662-3:2006, de acuerdo con la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM, guide to the expression of uncertainty in measurement) (CEM, 1998) define los siguientes conceptos:

**Incertidumbre** “parámetro asociado al resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente atribuirse al mensurando”.

**Incertidumbre típica** “incertidumbre del resultado de una medida expresada como desviación típica”.

**Incertidumbre típica combinada** “resultado del cálculo de combinar las incertidumbres típicas calculadas a partir de las características de funcionamiento especificadas en esta norma”. Este último término, se entiende como la incertidumbre típica del resultado de una medición obtenida a partir de valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada de una serie de términos, siendo éstos las varianzas<sup>1</sup> 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 IV.2.1.3.1.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (\text{ec. IV.2.1.3.1})$$

donde  $f$  es la función  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  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** “incertidumbre combinada de la medida multiplicada por un factor de cobertura  $k = 2$  y expresada con un nivel de confianza del 95%”. Esta magnitud define un intervalo en torno al resultado de una medición en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando.

<sup>1</sup> La varianza es el cuadrado de la desviación típica.



$$u_c(y) = k u_c(y) \quad (\text{ec. IV.2.1.3.2})$$

Por consiguiente, la incertidumbre debida a las concentraciones de los contaminantes de estudio en las mezclas generadas en la cámara de atmósferas controladas se obtiene de la siguiente manera<sup>2</sup>:

i) Las incertidumbres de las concentraciones de benceno y de los componentes incorporados como posibles interferentes se han calculado aplicando la expresión IV.2.1.3.1 a las respectivas ecuaciones que permiten calcular las concentraciones de cada interferente en la mezcla:

a) La incertidumbre típica combinada para las mezclas de benceno en aire cero se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u_c(C_p) = \sqrt{u^2(q_b) \left[ \frac{Q_{ac} \cdot C_{bot}}{(Q_{ac} + q_b)^2} \right]^2 + u^2(Q_{ac}) \left[ \frac{q_b \cdot C_{bot}}{(Q_{ac} + q_b)^2} \right]^2 + u^2(C_{bot}) \left[ \frac{q_b}{(Q_{ac} + q_b)^2} \right]^2}$$

(ec. IV.2.1.3.3)

donde  $C_p$  es la concentración patrón de benceno,  $q_b$  y  $C_{bot}$  el caudal y la concentración de benceno en la botella de gas a presión del contaminante y  $Q_{ac}$  el caudal de aire cero.

b) La incertidumbre de la concentración de los interferentes en una mezcla con benceno, se calcula mediante:

<sup>2</sup> El aire muestreado por los analizadores en la mayoría de los EAT de laboratorio debe presentar una humedad relativa de entre el 40-60%, a 20 °C y 101.3 kPa. El caudal procedente de este vapor de agua fue calculado y despreciado por no ser significativo en los cálculos de las concentraciones de benceno patrón.

$$u_c(C_{\text{int}}) = \sqrt{u^2(q_{\text{int}}) \left[ \frac{C_{\text{int}}(Q_T - q_{\text{int}})}{Q_T^2} \right]^2 + u^2(q_b) \left[ \frac{q_{\text{int}} \cdot C_{\text{int}}}{Q_T^2} \right]^2 + u^2(Q_{ac}) \left[ \frac{q_{\text{int}} \cdot C_{\text{int}}}{Q_T^2} \right]^2 + u^2(C_{\text{int}}) \left[ \frac{q_{\text{int}}}{Q_T} \right]^2}$$

(ec. IV.2.1.3.4)

donde  $Q_T$  es la suma de los caudales de aire cero y los procedentes de las botellas de benceno y del interferente en cuestión y  $C_{\text{int}}$  es la concentración de la botella de dicho interferente.

Como se observa en las ecuaciones IV.2.1.3.3 y IV.2.1.3.4, las incertidumbres de las mezclas generadas dependen de los caudales de aire cero y de las botellas empleadas para obtener la concentración de ensayo. Las incertidumbres típicas procedentes 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 máscicos utilizados.

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

$$u(C_{H_2O}) = \sqrt{\left( \frac{\frac{18}{28.8} \cdot 10^6}{\left(W + \frac{18}{28.8}\right)^2} \right)^2} u^2(W) \quad (\text{ec. IV.2.1.3.5})$$

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

ii) La incertidumbre de la concentración de ozono se ha obtenido a partir de las desviaciones estándar de las lecturas de un analizador de ozono Thermo Electron Corporation, modelo 49i.

A continuación se recogen en la Tabla IV.2.1.3.1 las incertidumbres expandidas, en valor absoluto y relativo, para las concentraciones de cada contaminante ensayado.

**Tabla IV.2.1.3.1 - Incertidumbres expandidas de las concentraciones de contaminantes generadas en laboratorio.**

Concentración del contaminante	Valor de las variables	Incertidumbre expandida <sup>1</sup>	Incertidumbre expandida (%)
<b>Benceno</b> (1/10 valor límite, 0.5 µg/m <sup>3</sup> )	$Q_{ac}=33.44$ l/min; $u(Q_{ac})=3.26 \cdot 10^{-3}$ l/min $q_{bot}=0.05$ l/min; $u(q_{bot})=4.28 \cdot 10^{-5}$ l/min $C_{bot}=334.90$ µg/m <sup>3</sup> ; $u(C_{bot})=0.025$	0.04	7.81
<b>Benceno</b> (valor límite, 5 µg/m <sup>3</sup> )	$Q_{ac}=22.00$ l/min; $u(Q_{ac})=2.85 \cdot 10^{-3}$ l/min $q_{bot}=0.125$ l/min; $u(q_{bot})=3.66 \cdot 10^{-5}$ l/min $C_{bot}=881.15$ µg/m <sup>3</sup> ; $u(C_{bot})=0.025$	0.08	1.65
<b>Benceno</b> (Valor de rango, ≈40 µg/m <sup>3</sup> )	$Q_{ac}=6.67$ l/min; $u(Q_{ac})=2.13 \cdot 10^{-3}$ l/min $q_{bot}=0.30$ l/min; $u(q_{bot})=4.12 \cdot 10^{-5}$ l/min $C_{bot}=929.92$ µg/m <sup>3</sup> ; $u(C_{bot})=0.025$	0.30	0.74
<b>Ozono</b> (180 µg/m <sup>3</sup> )	$u([O_3])=0.31$ µg/m <sup>3</sup>	0.62	0.34
<b>Mezcla de compuestos orgánicos volátiles</b> (10 µg/m <sup>3</sup> ) + <b>benceno</b> (1/10 valor límite)	$Q_{ac}=45.00$ l/min; $u(Q_{ac})=9.21 \cdot 10^{-3}$ l/min $q_{C_6H_6}=2.00$ l/min; $u(q_{C_6H_6})=8.32 \cdot 10^{-3}$ l/min $q_{C_{org}}=0.038$ l/min; $u(q_{C_{org}})=3.92 \cdot 10^{-5}$ l/min $C_{bot}=12000$ µg/m <sup>3</sup> ; $u(C_{bot})=0.025$ µg/m <sup>3</sup>	0.06	0.58
<b>Mezcla de compuestos orgánicos volátiles</b> (10 µg/m <sup>3</sup> ) + <b>benceno</b> (Valor de rango)	$Q_{ac}=66.88$ l/min; $u(Q_{ac})=3.15 \cdot 10^{-3}$ l/min $q_{C_6H_6}=0.10$ l/min; $u(q_{C_6H_6})=4.80 \cdot 10^{-5}$ l/min $q_{C_{org}}=0.055$ l/min; $u(q_{C_{org}})=4.31 \cdot 10^{-5}$ l/min $C_{bot}=12000$ µg/m <sup>3</sup> ; $u(C_{bot})=0.025$ µg/m <sup>3</sup>	0.18	1.80
<b>Vapor de agua</b>			
<b>19 mmol/mol<sup>2</sup></b>	$W=0.0117$ g H <sub>2</sub> O/g aire seco; $u(W)=4.8 \cdot 10^{-5}$ g H <sub>2</sub> O/g aire seco	0.0001	0.0192
<b>x mmol/mol<sup>3</sup></b>	$W=0.00288$ g H <sub>2</sub> O/g aire seco; $u(W)=4.6 \cdot 10^{-5}$ g H <sub>2</sub> O/g aire seco	0.0001	0.0184

<sup>1</sup>k=2 para el cálculo de la incertidumbre expandida.

<sup>2</sup>Esta concentración equivale a una humedad relativa del 80% a 20 °C y 101.3 kPa.

<sup>3</sup> Esta concentración equivale a una humedad relativa del 82% a 20 °C y 101.3 kPa.

Según la norma UNE EN 14662-3 las concentraciones de las atmósferas patrón deben tener una incertidumbre expandida menor del 5% y las concentraciones de las atmósferas patrón de transferencia deben tener una incertidumbre expandida menor del 7.5%. Sin embargo, el nuevo Proyecto de Norma aumenta este límite ya que tolera hasta un 10% de incertidumbre expandida en las concentraciones de gases ensayados,

excepto para la décima parte del valor límite, que tolera hasta un 40% de incertidumbre.

Como se observa en la Tabla IV.2.1.3.1, todas las incertidumbres expandidas calculadas, excepto la correspondiente a la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , cumplen los límites máximos de incertidumbre permitidos para los patrones de transferencia de trabajo según la Norma. No obstante, la incertidumbre de la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sí cumpliría los requisitos según el nuevo Proyecto de Norma.

#### **IV.2.1.4 Procedimiento operativo para el desarrollo de los ensayos en laboratorio**

Este apartado se desarrolla en el Capítulo V, donde se describe la secuencia operativa individualizada para cada uno de los ensayos de laboratorio. De esta forma, se facilita tanto la comprensión como la discusión del estudio.

### **IV.2.2 Métodos experimentales para el desarrollo del ensayo de aprobación de tipo en campo**

#### **IV.2.2.1 Requisitos operacionales**

La Norma UNE EN 14662-3 establece los métodos válidos para la generación de las mezclas patrón, que son los citados en la Tabla IV.2.1.2.1. La incertidumbre máxima permitida de las concentraciones empleadas en los ensayos de campo debe ser menor a 7.5%.

#### **IV.2.2.2 Generación de las mezclas patrón en campo**

El método utilizado para la generación de las mezclas patrón en campo ha sido la dilución dinámica. Para ello, se han utilizado el generador de aire cero y el calibrador multigas descritos en el apartado IV.1.2. El cálculo de las concentraciones generadas se hace mediante la ecuación IV.2.1.2.1.1.

#### **IV.2.2.3 Incertidumbre de las concentraciones generadas en campo**

Para el cálculo de la incertidumbre del patrón de benceno empleado en campo se utiliza la ecuación IV.2.1.3.3. En la Tabla IV.2.2.3.1 se recoge la información necesaria para el cálculo de la concentración de ensayo establecida en la Norma 14662-3 así como la incertidumbre expandida de la misma.

**Tabla IV.2.2.3.1.- Incertidumbre expandida de la concentración de benceno empleada en el ensayo de campo.**

Concentración del contaminante	Valor de las variables	Incertidumbre expandida**	Incertidumbre expandida (%)
<b>Benceno</b>  (Valor de rango, $\approx 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$Q_{ac}=2.02 \text{ l}/\text{min}; u(Q_{ac})=6 \cdot 10^{-4} \text{ l}/\text{min}$	2.68	6.70
	$q_{bot}=0.097 \text{ l}/\text{min}; u(q_{bot})=14.12 \cdot 10^{-5} \text{ l}/\text{min}$		
	$C_{bot}=881.15 \mu\text{g}/\text{m}^3; u(C_{bot})= 0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$		

Como se observa en la Tabla IV.2.2.3.1, la incertidumbre en los ensayos de campo es inferior al 7.5%.

#### IV.2.2.4 Procedimiento operativo para el desarrollo del ensayo de campo

Una vez que los analizadores se instalan en la estación de vigilancia atmosférica, debe ensayarse su funcionamiento. Esto comprende verificaciones de las conexiones al distribuidor de muestreo, flujos de gas de muestra, temperaturas, presiones, etc. Tras la verificación de su funcionamiento, se deja muestrear aire ambiente durante 3 meses siguiendo los requisitos de mantenimiento establecidos por el fabricante de los analizadores. Deben realizarse al menos cada dos días, medidas con gases de rango durante los primeros catorce días. Para el resto del ensayo deben realizarse medidas al menos cada quince días.



## **CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## V.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Antes de exponer los resultados de cada una de las pruebas que componen el Ensayo de Aprobación de Tipo (EAT) conviene comentar algunos parámetros y cuestiones utilizados por la Norma en diversos ensayos. De esta manera se facilita la comprensión de los procedimientos, resultados y discusiones de las distintas pruebas.

### V.1.1 Definiciones<sup>1</sup>

La Norma distingue dos tipos de medidas denominadas **individual e independiente**. La individual la define como *“la medida promediada en un periodo de tiempo igual al tiempo de muestreo. Y por independiente entiende “la medida individual que no está influenciada por una medida individual previa”*. La Norma no aclara estos conceptos y, dada su importancia, se estima conveniente reflexionar sobre ellos.

En primer lugar, conviene hacer referencia de nuevo a las distintas etapas generales que componen el **ciclo de medida** de cualquier análisis cromatográfico de este tipo, aunque referido a los cromatógrafos aquí utilizados, dado que las características de las etapas condicionan la calidad de las medidas y ayuda a profundizar en los conceptos anteriores.

1. Un ciclo de medida comienza cuando el cromatógrafo toma la muestra de aire a analizar y la hace pasar al sistema preconcentrador donde los compuestos orgánicos quedan retenidos por adsorción, (etapa 1).
2. A continuación, se produce el proceso de desorción térmica de los componentes que han sido retenidos en el preconcentrador que son arrastrados por el gas portador hacia la columna cromatográfica, (etapa 2).
3. En la columna se debe producir la separación de los componentes, interesando que lleguen al detector individualizadamente a distintos

---

<sup>1</sup> Las definiciones señaladas en cursiva y entrecomilladas, son textuales.



tiempos, produciéndose la activación del mismo cuando se dan las condiciones para ello (ya comentadas para el detector tipo PID). Esta etapa es crítica porque es la que determina la identidad y cantidad (que en este caso se expresa como concentración) de cada componente. Es muy importante que las sustancias de interés (en este caso el benceno) se detecten nítida y completamente, de manera que la totalidad de las masas de los componentes lleguen al detector y no queden restos de los mismos en la columna. Interesa que este proceso lo verifique también cualquier otro componente captado, puesto que si quedara retenido en la columna, podría desorberse en ciclos posteriores e interferir en la medida, (etapa 3).

4. Finalmente, el ciclo acaba en la etapa de purga de la columna, que se realiza con el gas portador, al objeto de eliminar cualquier resto de los componentes captados y que no haya sido desorbido en la etapa anterior, (etapa 4). Al acabar esta etapa comienza un nuevo ciclo de análisis.

Cualquier ciclo, formado siempre por las cuatro etapas anteriores, pero sin que necesariamente se verifique la desorción completa de los componentes en las etapas 2, 3 o 4, es lo que, a juicio de la redactora de este Trabajo, la Norma define como “medida individual”, a pesar de que la defina como “la medida promediada en el tiempo de muestreo (que corresponde solamente a la etapa 1)”.

Si el cromatógrafo funciona correctamente, se asegura que se produce la desorción completa de las muestras en dichas etapas y se mide una concentración constante en el tiempo de modo que el gas y las conducciones del sistema están en equilibrio, se verifica que cada “medida individual” es a su vez una “medida independiente” de las anteriores. Por consiguiente, se puede denominar a dicha lectura como una medida “individual e independiente”.

Sin embargo, si la desorción fuese incompleta en alguna de las etapas (2,3, o 4) es cierto que una medida individual podría estar también influida por la inmediatamente anterior. En este caso, se trataría de un problema en la configuración

de los tiempos de las etapas del ciclo de medida que debería ser solucionada antes de proseguir con las medidas. Asimismo, cuando hay un cambio brusco en la concentración de entrada, antes de que se alcance el equilibrio entre el gas y los distintos componentes del sistema, las medidas individuales obtenidas en cada ciclo podrían también no ser independientes.

El Proyecto de Norma 14662-3:2013 mejora y adecúa la definición de medida individual: *“medida en un periodo de tiempo igual al tiempo de ciclo del analizador”*. Además, define el tiempo del ciclo como el *“tiempo que tarda el analizador para completar todas las funciones necesarias para dar una lectura. Esto puede incluir algunos o todos de los pasos siguientes: recogida, captura, desorción y análisis cromatográfico de la muestra y preparación analizador para el próximo ciclo de medición”*.

En el Anexo V de este Trabajo se describe una evaluación para determinar una medida individual e independiente en cromatógrafos.

Por otro lado, la Norma define el Rango de Certificación como el *“rango de concentraciones para el cual el analizador es de Tipo Aprobado”*. En esta se indica que es el comprendido entre 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , normalizado a 101.3 kPa y 293 K.

El Rango Operacional es el *“rango de concentración para el cual se calibra el analizador y no debe exceder el rango de certificación”*. A lo largo de la Norma se utiliza el concepto *“valor o nivel de rango”*, que se refiere a una concentración comprendida entre el 70-90% del máximo del rango de certificación, para indicar la concentración de benceno a la que deben llevarse a cabo los distintos ensayos. Sin embargo, no hay ningún apartado en concreto donde la Norma defina este concepto. No obstante, en este Trabajo cuando se hable del nivel, valor o concentración de rango se hace referencia a una concentración próxima al 70-90% del máximo del rango de certificación, esto es, entre 35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La Norma define característica de funcionamiento como *“uno de los parámetros asignados al equipo a fin de definir su funcionamiento, por ejemplo, linealidad”*.

Como último concepto, el Ensayo de Aprobación del Tipo es “el examen de dos o más analizadores del mismo diseño que son suministrados por un fabricante al organismo designado; incluyendo los ensayos necesarios para la aprobación del diseño”. Un organismo designado (que puede ser un laboratorio) es “aquel que ha sido designado para una tarea específica (ensayos de aprobación de tipo y/o actividades de control y garantía de calidad en campo) por la autoridad competente en los Estados Miembros. Se recomienda que el organismo designado esté acreditado para la tarea específica de acuerdo con la Norma EN ISO/IEC 17025”.

## **V.1.2 Estudio crítico de determinados aspectos comunes a la mayoría de ensayos**

### **V.1.2.1 Concentraciones de ensayo**

Las concentraciones de ensayo propuestas en la Norma para llevar a cabo las pruebas en laboratorio y campo de las distintas características de funcionamiento son tres: la décima parte del valor límite (1/10 del VL: 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), el valor límite (VL: 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y entre el 70-90% del máximo del rango de certificación (Rango: 35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La concentración en el valor límite se considera una referencia importante por su representatividad. Es fundamental conocer el comportamiento de los equipos de medida a dicha concentración dado que, dependiendo de si el valor medio anual obtenido en una estación de vigilancia atmosférica supera o no el valor límite, se establecen las medidas oportunas para la gestión de la calidad del aire.

Sin embargo, la concentración de ensayo entre 70-90% del máximo del rango de certificación se considera ligeramente elevada, ya que son niveles poco habituales en el aire ambiente en la mayoría de zonas, a excepción de áreas donde por haber fuentes industriales específicas de benceno.

### **V.1.2.2 Características de funcionamiento, criterios de aceptación y valor de ensayo a comparar con dicho criterio.**

Las Tablas V.1.2.2.1 y V.1.2.2.2 contienen las pruebas de laboratorio y de campo a realizar y sus respectivos criterios de aceptación.

**Tabla V.1.2.2.1 – Ensayos de laboratorio: características de funcionamiento, concentraciones de ensayo, símbolos y criterios de aceptación indicados por la Norma UNE-EN 14662-3:2006 para analizadores de benceno por cromatografía de gases.**

Nº	Característica de funcionamiento	Concentración de ensayo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Símbolo	Criterio de aceptación	Apartado del Estudio
1	Falta de Ajuste	0, 5, 15, 25, 35 y 45	$r_{m\acute{a}x}$	El mayor residuo $\leq  5  \%$	V.2.1
2	Efecto memoria	0	$y$	< 10% del valor límite para el primer análisis después del tiempo de respuesta	V.2.2
3	Deriva a corto plazo (24 horas)	Rango	$d_{24}$	$\leq  5  \%$	V.2.3
4	Repetibilidad	1/10 del VL y VL	$r_{0.5}$ $r_{VL}$	$\leq  0.3  \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\leq  5  \%$	V.2.4
5	Coeficiente de sensibilidad de la influencia de la presión de del gas de muestra	VL	$b_{Pr}$	$\leq  1  \%/kPa$	V.2.5
6	Coeficiente de sensibilidad de la influencia de la temperatura circundante	1/10 del VL y Rango	$b_{Ts}$	$\leq  0.2  \%/K$	V.2.6
7	Coeficiente de sensibilidad de la influencia del voltaje	1/10 del VL y Rango	$b_V$	$\leq  0.2  \%/V$	V.2.7
8	Interferencia del ozono	Rango	$b_{O_3}$	$\leq  5  \%$	V.2.8.4
9	Interferencia de la humedad relativa	1/10 del VL y Rango	$b_{hr}$	$\leq  4  \%$	V.2.8.5
10	Interferencia de una mezcla de compuestos orgánicos	1/10 del VL y Rango	$b_{Corg}$	$\leq  5  \%$	V.2.8.6

1/10 del VL: 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; VL: 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Rango: 35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla V.1.2.2.2 – Ensayos de campo: características de funcionamiento, concentraciones de ensayo, símbolos y criterios de aceptación indicados por la Norma UNE-EN 14662-3:2006 para analizadores de benceno por cromatografía gases.**

Nº	Característica de funcionamiento	Concentración de ensayo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Símbolo	Criterio de aceptación	Apartado del Estudio
1	Desviación típica de reproducibilidad	Rango	$S_{Rf}$	$<   0.25   \mu\text{g}/\text{m}^3$	V.3.2
2	Deriva a largo plazo (14 días)	Rango	$d_{14}$	$<   10   \%$	V.3.3
3	Intervalo de mantenimiento	Aire ambiente		$>14 \text{ d}$	V.3.4
4	Disponibilidad	Aire ambiente	$A_a$	$>90\%$	V.3.5

Rango: 35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Como se observa en las Tablas V.1.2.2.1 y V.1.2.2.2, las unidades en las que se miden los criterios de aceptación para los distintos ensayos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , %, %/V, %/kPa y %/K) son diferentes y no tienen uniformidad. Además, la mayoría de los coeficientes o parámetros de las pruebas se obtienen en unidades diferentes a la de los respectivos criterios de aceptación y, por tanto, es necesario modificarlos para poder compararlos con dichos criterios.

Para estos casos, la Norma indica que si el criterio de funcionamiento se expresa como porcentaje (como es el caso de 5 ensayos: la Falta de Ajuste, la Repetibilidad en el valor límite, la Influencia de la Interferencia de Ozono, la Influencia de la Humedad Relativa, la Influencia de una mezcla de Compuestos orgánicos y la Deriva a corto y largo plazo) el valor de ensayo a comparar con el criterio de aceptabilidad debe calcularse con la siguiente ecuación:

$$\text{Valor de ensayo a comparar} = \frac{u}{C} 100 \quad (\text{ec. V.1.2.2.1})$$

donde  $u$  es la incertidumbre en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y  $C$  es la mayor concentración de benceno utilizada para la prueba, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Se ha considerado más coherente que  $C$  sea la concentración media de benceno ensayada, esto es:  $\bar{C}_a$ , pues es más representativa que la máxima concentración. Por tanto, se propone y aplica a lo largo de este Trabajo la siguiente ecuación:

$$\text{Valor de ensayo a comparar} = \frac{u}{\bar{C}_a} 100 \quad (\text{ec. V.1.2.2.2})$$

Los ensayos cuyo valor se han calculado de esta manera son dos: la Repetibilidad en el valor límite y la Influencia de la Interferencia de Ozono. Más adelante en cada una de las correspondientes pruebas se discutirá en mayor detalle este aspecto.

### V.1.3 Calibración de los analizadores de benceno por cromatografía de gases

Es importante destacar *a priori* que la Norma no establece ningún procedimiento para la calibración de los equipos que van a ser sometidos a los Ensayos de Aprobación de Tipo (EAT). Sólo menciona que la función de calibración de los analizadores será evaluada en el ensayo de la “Falta de Ajuste”. Asimismo, en el apartado de la Norma “Operación en Campo y Control de Calidad en Continuo” (independiente de los EAT) indica que la función de calibración debe ser una regresión lineal, lo que entendemos que se trata de una recta de regresión. No obstante, se considera primordial abordar dos cuestiones fundamentales respecto a la calibración de los analizadores:

1. Se debe **seleccionar la mejor función de calibración**, es decir, la que origine las lecturas más exactas. Como se recoge en el Capítulo IV, los cromatógrafos utilizados en este Trabajo disponen de tres posibles funciones de calibración:
  - i) recta de regresión con un punto base fijo, es decir, pasando por el origen de coordenadas (0,0);
  - ii) recta de regresión sin punto de base fijo;
  - iii) regresión no lineal, que es una polinómica de segundo grado.
  
2. Una vez seleccionada la mejor función de calibración, se debe **establecer el rango de calibración**. En este sentido, el rango de certificación que la Norma establece es de 0 a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y, por consiguiente, se estima oportuno utilizar este rango para calibrar los equipos que van a ser sometidos a los EAT. No obstante, conviene reiterar que las concentraciones ambientales habituales suelen ser más bajas que el límite superior anterior y si los analizadores están calibrados a concentraciones elevadas pueden dar lugar a importantes incertidumbres en las lecturas de los valores bajos de benceno, más habituales.

A continuación se exponen los planteamientos básicos de la calibración de estos equipos y las experiencias llevadas a cabo.

Las funciones de calibración antes citadas relacionan las concentraciones patrón introducidas en el cromatógrafo,  $C_p$ , con las respectivas áreas de los picos cromatográficos obtenidos,  $A$ . Esto es, se trata de las tres funciones siguientes:

- Recta de mejor ajuste, pero condicionada a pasar por el origen de coordenadas:

$$C_p = b_1 \cdot A \quad (\text{ec. V.1.3.1})$$

- Recta de mejor ajuste no condicionada (sin punto base fijo):

$$C_p = b_2 \cdot A + a_1 \quad (\text{ec. V.1.3.2})$$

- Polinómica de segundo grado:

$$C_p = b_3 \cdot A^2 + a_2 \cdot A + d_1 \quad (\text{ec. V.1.3.3})$$

1. Para seleccionar la función de calibración por parte del usuario se procede de la forma siguiente:

- 1.1 Se introduce en el analizador concentraciones patrón de benceno en el intervalo de 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Debe conocerse la presión y temperatura de los citados patrones a la entrada de los equipos, que en este caso han sido  $101.3 \pm 0.1$  kPa y  $293 \pm 2$  K, condiciones que se justifican posteriormente. En la Tabla V.1.3.1, se indican las concentraciones patrón utilizadas y las respectivas áreas de los picos cromatográficos de benceno del analizador.



**Tabla V.1.3.1 - Concentraciones patrón de benceno utilizadas para seleccionar la función de calibración y áreas de los picos cromatográficos detectadas.**

Concentración patrón $C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Áreas de los picos cromatográficos A
0.00	7182
0.00	6068
0.61	279854
0.61	250381
0.61	246570
2.81	842739
2.81	842826
5.63	1353720
5.63	1341047
5.63	1350618
16.88	3813849
16.88	3809481
16.88	3758702
28.13	6594393
28.13	6467002
39.39	9406940
39.39	9348120
50.60	11816438
50.60	12035137

El programa de calibración del equipo permite almacenar 19 datos de  $C_p$  y A.

1.2 Con los datos de  $C_p$  y A, los cromatógrafos utilizadas proporcionan las funciones de calibración indicadas en la Tabla V.1.3.2.

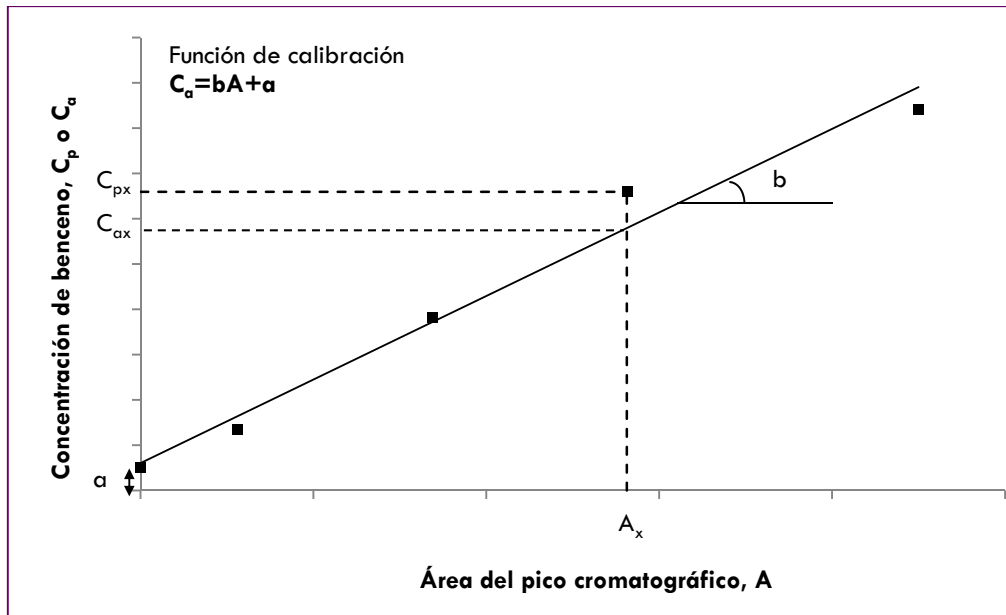
**Tabla V.1.3.2 - Funciones de calibración obtenidas con los datos de  $C_p$  y A de la Tabla V.1.3.1.**

Funciones de calibración		
Recta que pasa por el origen de coordenadas	$C_p=4.2524\text{E}-06\cdot A$ $R^2 = 0.9992$	(ec. V.1.3.4)
Recta no condicionada (sin punto fijo)	$C_p=4.2634\text{E}-06\cdot A-0.0915$ $R^2 = 0.9993$	(ec. V.1.3.5)
Polinómica de segundo orden	$C_p=-6.5053\text{E}-15\cdot A^2+1.2938\text{E}-06\cdot A-1.0430\text{E}-01$ $R^2=0.9995$	(ec. V.1.3.6)

Conviene comentar lo siguiente:

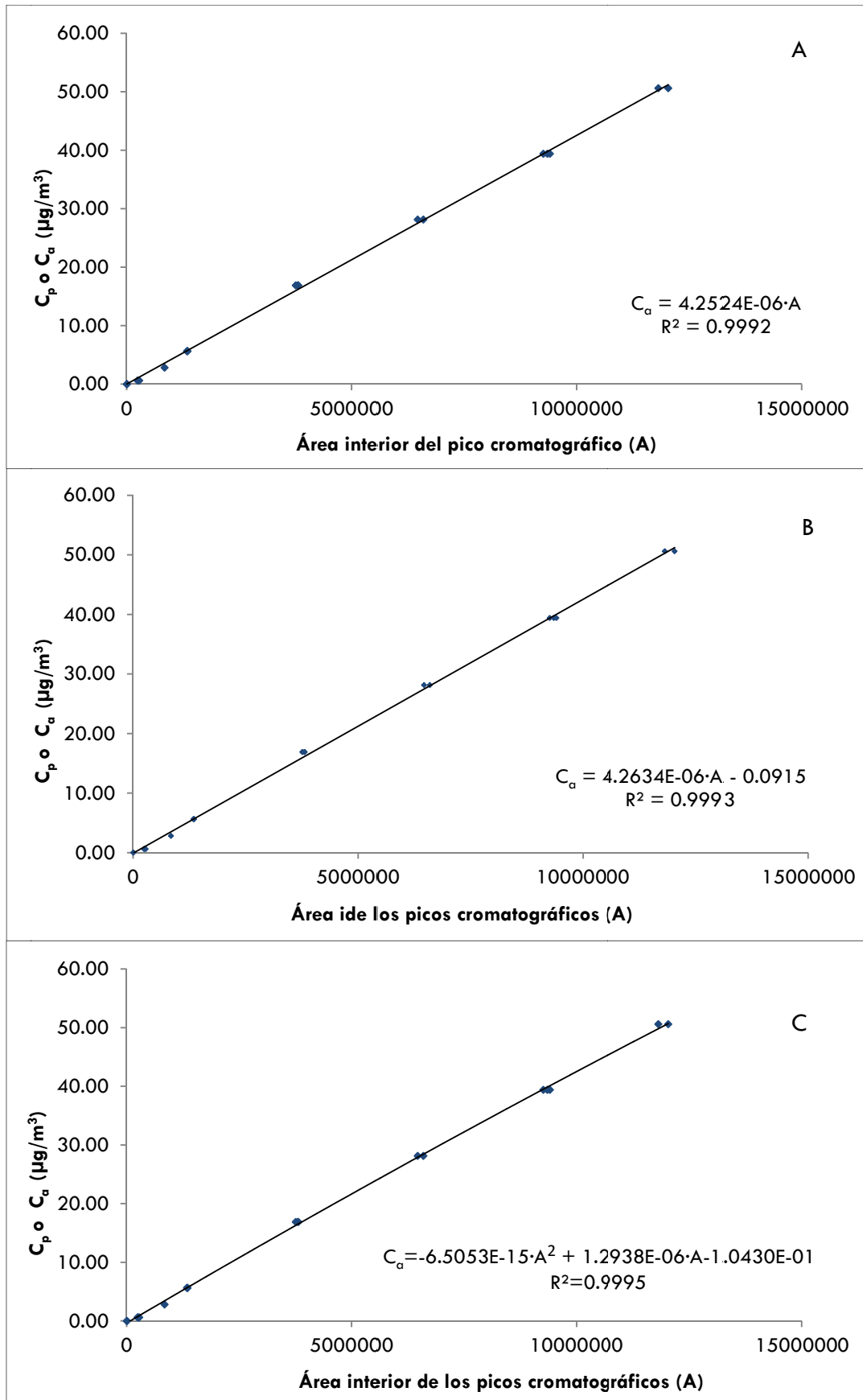
Interesa seleccionar la función de calibración que tenga el mayor coeficiente de regresión ( $r^2$ ). Entre las anteriores es siempre la polinómica. No obstante, como es sabido, puede ocurrir que dicha función tenga zonas de peor ajuste que alguna de las restantes, no seleccionadas, por lo que en la práctica, conviene llevar a cabo una evaluación previa para conocer las concentraciones ambientales más habituales en la zona de implantación del equipo y operar con la función más idónea (de menores desviaciones). Para las EAT se ha seleccionado la polinómica de segundo orden.

En la Figura V.1.3.1, se representa una función de calibración genérica —en este caso se trata de una recta no condicionada- y los puntos utilizados para su ajuste. Si dicha función es la seleccionada, el cromatógrafo opera con la misma, dejando de tener influencia las concentraciones patrón introducidas. Así, si se analiza una muestra ambiental desconocida, el cromatógrafo proporciona un área, por ejemplo  $A_x$  (correspondiente a  $C_{px}$ ), **pero la lectura proporcionada es  $C_{ax}$ , distinta a  $C_{px}$ . Por esta razón, en la función de calibración se utiliza como parámetro  $C_a$ , en lugar de  $C_p$ .**



**Figura V.1.3.1-** Línea de regresión genérica (en este caso, se trata de una recta no condicionada) que muestra cómo opera el cromatógrafo.  $A_x$  es el área de una muestra ambiental, que corresponde a  $C_{px}$ , pero la concentración proporcionada por el cromatógrafo es  $C_{ax}$ .

En la Figura V.1.3.2 se han representado las funciones de calibración para  $C_a=f(A)$  de la Tabla V.1.3.2.



**Figura V.1.3.2 - Funciones de calibración obtenidas con el Analizador I: A) Recta de regresión con punto de base (0,0) fijo; B) Recta de regresión sin punto base fijo; C) Regresión no lineal.**

La Tabla V.1.3.3 indica las concentraciones leídas por el analizador utilizando cada una de las funciones de regresión obtenidas y nuevas concentraciones patrones. Se incluyen los errores relativos de las lecturas, destacando en negrita los valores más pequeños, lo que permite seleccionar la función de regresión más idónea que, como cabría esperar, es la polinómica.

**Tabla V.1.3.3 - Concentraciones proporcionadas por el Analizador I,  $C_a$ , obtenidas con las funciones de calibración de la Tabla V.1.3.2. Se incluyen los errores relativos de cada una de las medidas.**

$C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Recta de regresión condicionada		Recta de regresión no condicionada		Función polinómica	
	$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Error relativo (%)	$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Error relativo (%)	$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Error relativo (%)
0.00	-0.03	-	0.03	-	-0.59	-
0.65	0.94	-45.00	1.01	-55.00	0.75	<b>-15.00</b>
2.60	3.28	-26.25	3.35	-28.75	3.25	<b>-25.00</b>
5.20	5.30	-1.87	5.33	-2.50	5.27	<b>-1.25</b>
10.40	9.85	5.31	9.82	5.63	10.05	<b>3.44</b>
15.61	14.99	3.96	15.02	3.75	15.31	<b>1.88</b>
26.34	25.91	1.60	25.91	1.60	26.30	<b>0.12</b>
36.74	36.90	-0.44	36.84	-0.27	36.84	<b>-0.27</b>
47.15	47.37	-0.48	47.28	-0.28	47.21	<b>-0.14</b>

2. El rango de concentraciones seleccionado para calibrar los cromatógrafos no es una cuestión trivial, puesto que influye decisivamente en los errores que se cometen a concentraciones medias o pequeñas que, como ya se ha citado, son las más frecuentes en ambientes reales. Para decidir sobre esta cuestión se ha llevado a cabo una prospección de las concentraciones de benceno registradas en varias estaciones de vigilancia de la calidad del aire en España en los últimos años, y se ha observado un valor medio por debajo del valor límite y uno de los picos medidos más altos de  $23.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por ello se ha evaluado la influencia de los rangos de calibración 0-25 y 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los errores que se cometerían en las concentraciones más habituales, mostradas en la Tabla V.1.3.4, referida al Analizador I, utilizando la función de calibración "Regresión no lineal".

**Tabla V.1.3.4 – Errores relativos de las concentraciones leídas por el Analizador I para dos rangos de calibración.**

$C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Rango de calibración: 0-50 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Rango de calibración: 0-25 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
	Error relativo (%)	Error relativo (%)
0.00	-	-
0.65	-15.00	1.75
2.60	-25.00	1.53
5.20	-1.25	1.72
10.40	3.44	2.76
15.61	1.88	4.58
26.34	0.12	7.63*
36.74	-0.27	13.66*
47.15	-0.14	6.25*

\*Datos extrapolados.

Los resultados de la Tabla V.1.3.4 demuestran que cuando la calibración se realiza en el rango de concentraciones bajas (0-25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), disminuye la desviación encontrada para las concentraciones más pequeñas (inferiores a 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que son las más frecuentes y de mayor interés. Por ello, se recomienda calibrar los equipos dentro de dicho rango, que asegura lecturas más exactas a las concentraciones ambientales, que suelen ser más próximas al valor límite (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Los datos mostrados en este apartado corresponden al Analizador I. Un comportamiento similar fue encontrado para el Analizador II.

Por consiguiente, se recomienda:

1.- **Utilizar la función de regresión polinómica** que disminuye el error de las concentraciones leídas, tanto para los EAT como para las operaciones habituales en las estaciones de vigilancia. La Norma cita que en campo debe utilizarse una “función lineal” (entendida como una recta de regresión del tipo  $y=a+bx$ ) pero no indica la que debe utilizarse en el EAT.

**2.- Utilizar para el EAT un rango de calibración de 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , que coincide con el rango de certificación establecido por la Norma. Sin embargo, en el calibrado para la operación habitual en las estaciones de vigilancia conviene disminuir el rango de calibración a 0-25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  por la razón apuntada.**

Respecto al Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013 es importante mencionar que tampoco establece las pautas para calibrar los analizadores antes de comenzar las pruebas de laboratorio del EAT, lo que resulta sorprendente dada su importancia. Sin embargo, en los distintos apartados de dicho Proyecto donde desarrolla cada una de las características de funcionamiento, se indican las concentraciones a las que debe ser ajustado el equipo evaluado. El término “ajuste” es diferente al de calibración (Nota 2 del apartado 3.1 del Proyecto de Norma), de tal manera que dicho concepto se refiere a la concentración que lee el equipo en la operación de referencia. Así por ejemplo, si se utiliza una concentración patrón de 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y el analizador lee 39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , la concentración de ajuste (o contraste) es ésta última, de tal manera que sirve de referencia para las medidas posteriores.

En la operación habitual en campo de los analizadores, el Proyecto de Norma propone que los equipos sean calibrados al menos una vez al año en la concentración de cero y de rango. Para emplazamientos donde la máxima concentración de benceno encontrada sea significativamente inferior al valor de rango el Proyecto de Norma permite que la calibración sea llevada a cabo a una concentración acorde más baja.

#### V.1.4 Exposición de los resultados

Para uniformizar la exposición de los resultados obtenidos y las propuestas efectuadas en cada una de las pruebas del EAT, éstas se han dividido en los siguientes epígrafes:

1. **Definición** de la característica de ensayo a medir según la Norma, complementándola si es necesario con información adicional.
2. **Ecuaciones y parámetros** que permiten obtener los valores de ensayo que deben compararse con los criterios de funcionamiento que establece la Norma.
3. **Procedimiento operativo** de las etapas de las pruebas siguiendo lo estipulado por la Norma.
4. **Criterio/s de aceptabilidad** que indican los valores máximos permisibles para la conformidad del analizador según la Norma.
5. **Resultados y aceptabilidad:** se presentan los valores obtenidos siguiendo las indicaciones de la Norma y se calcula el parámetro de funcionamiento que se compara con la máxima aceptabilidad.
6. **Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones:** se comentan aquellos aspectos susceptibles de mejora o discusión.
7. **Resultados de los ensayos propuestos**, si es el caso, y las conclusiones.
8. **Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013.** Cambios introducidos en el Proyecto de Norma respecto a la Norma vigente.



## V.2. ENSAYOS DE LABORATORIO PARA LA APROBACIÓN DE TIPO DESCRITOS EN LA NORMA UNE-EN 14662-3:2006

### V.2.1 FALTA DE AJUSTE (LINEALIDAD)

#### V.2.1.1 Definición

Conviene aclarar *a priori* que la Norma entiende por “línea de regresión” una “recta de regresión”, por ello, las definiciones que establece se han adaptado a dicha interpretación.

La Falta de Ajuste se define en la Norma como “*la desviación de la media de una serie de medidas de la misma concentración a una recta de regresión*” y la linealidad como “*la capacidad de una serie de datos para modelizarse mediante una recta de regresión*”. En definitiva, la prueba pretende conocer el grado de aproximación de una serie de concentraciones (introducidas y leídas) a una recta de regresión.

Para entender mejor la prueba, es oportuno comentar lo siguiente en este primer apartado:

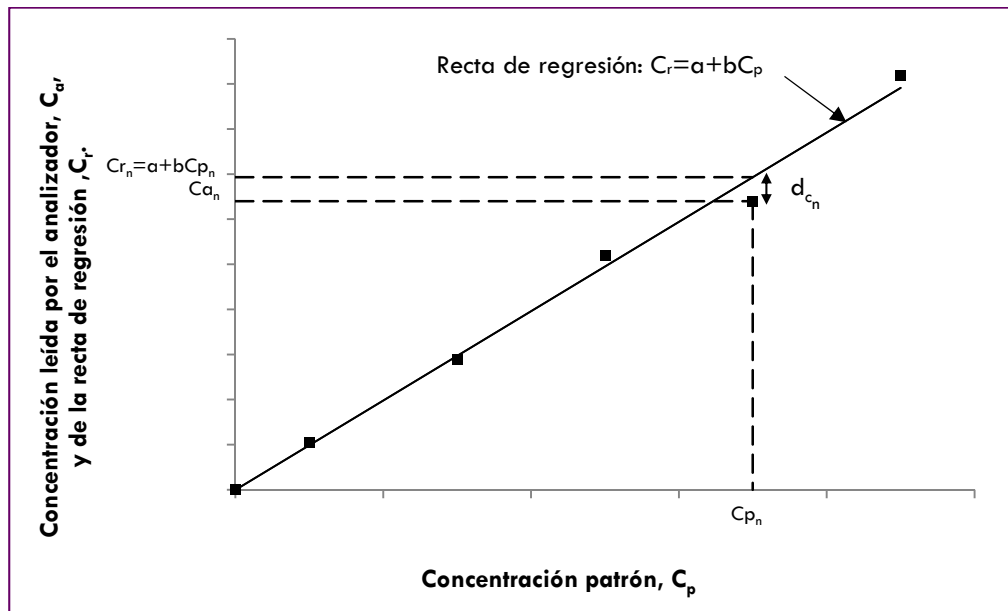
- Primero: se calibran los analizadores, seleccionándose la función de calibración polinómica interna, como se indicó en el apartado V.1.3.
- Segundo: se introduce en los cromatógrafos seis concentraciones patrón y se leen las respectivas concentraciones analizadas, obteniendo seis parejas  $C_p, C_a$ .
- Tercero: con estas cinco parejas se calcula una recta de regresión (ver Anexo A de la Norma), obteniéndose una ecuación tipo

$$C_r = a + bC_p \quad (\text{ec.V.2.1.1.1})$$

donde  $C_r$  son las concentraciones que se obtienen de la recta regresión.

- Cuarto: la Norma determina la Falta de Ajuste mediante los residuos obtenidos en cada nivel de concentración,  $d_c$ , que son las diferencias de las concentraciones leídas,  $C_a$ , y las respectivas concentraciones obtenidas con la recta de regresión,  $C_r$ , según el Anexo A de la Norma.

Para mayor claridad se representa en la Figura V.2.1.1.1 la respuesta genérica de un analizador a diferentes concentraciones patrón del contaminante en aire y uno de los residuos obtenido con la concentración  $C_{p_n}$  ( $d_{c_n}$ ).



**Figura V.2.1.1.1 – Representación de la recta de regresión genérica según Anexo A de la Norma y uno de los residuos,  $d_{c_n}$ , correspondiente a la concentración patrón  $C_{p_n}$ .**

### V.2.1.2 Ecuaciones y parámetros

Según se ha indicado en el apartado anterior, el residuo para la media de cada nivel de concentración,  $d_c$ , se obtiene mediante:

$$d_c = (\bar{C}_a) - (a + bC_p) \quad (\text{ec. V.2.1.2.1})$$

donde  $d_c$  es el residuo de la concentración patrón ensayada,  $\bar{C}_a$  es el valor medio de las medidas para cada concentración ensayada,  $a$  y  $b$  son la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión, respectivamente, y  $C_p$  es la concentración patrón introducida.

Para concentraciones distintas a cero, los residuos se expresan en valor relativo, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$(d_r)_c = \frac{d_c}{C_p} \cdot 100\% \quad (\text{ec. V.2.1.2.2})$$

Según la Norma, el mayor residuo  $(d_r)_{c\text{máx}}$  es el utilizado en el cálculo de la incertidumbre.

### V.2.1.3 Procedimiento operativo

La Norma indica que la Falta de Ajuste se lleve a cabo en el rango entre 0% y 90% del máximo del rango de certificación ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), usando al menos seis concentraciones (incluyendo el punto cero). La secuencia operativa es la siguiente:

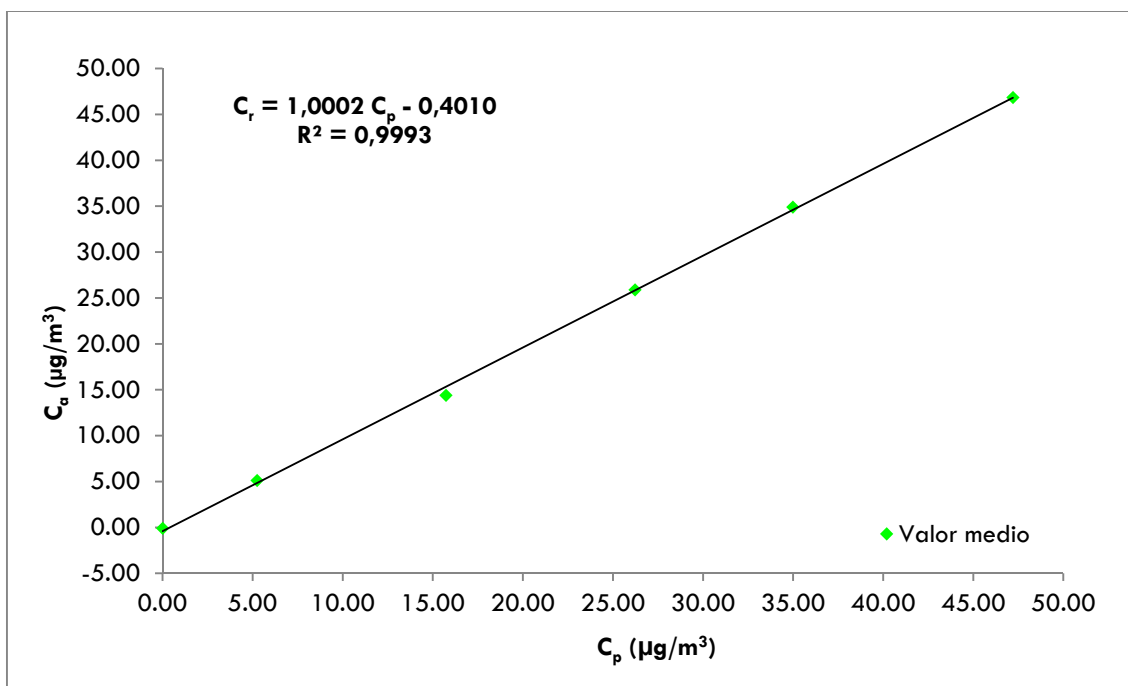
1. Introducir las siguientes concentraciones: 0, 5, 15, 25, 35 y  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (en todos los casos las concentraciones pueden estar dentro del  $\pm 10\%$  de su respectiva concentración de referencia).
2. Para cada concentración deben realizarse al menos seis medidas independientes (excluyendo la primera de cada serie).
3. Con las concentraciones patrón,  $C_p$ , y las leídas,  $C_a$ , se determina la recta de regresión antes citada y los residuos de acuerdo con las ecuaciones V.2.1.2.1 y V.2.1.2.2.

### V.2.1.4 Criterios de aceptabilidad

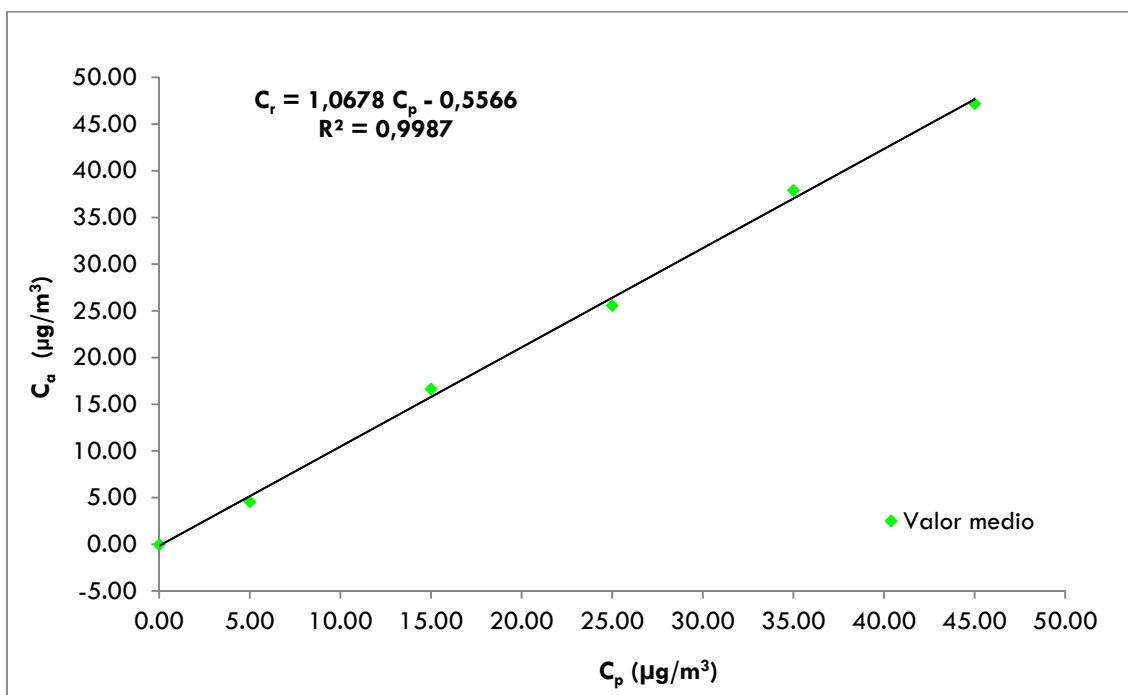
El mayor de los residuos relativos (al que se ha denominado  $(d_r)_{c\text{máx}}$ , para concentraciones mayores de cero) debe ser inferior al  $|5\%|$ . La Norma no establece criterio de aceptabilidad para la concentración de "cero".

### V.2.1.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras V.2.1.5.1 y V.2.1.5.2 se representan las concentraciones de los equipos frente a los patrones así como la recta de regresión para cada uno de los analizadores.



Figuras V.2.1.5.1 – Recta de regresión del Analizador I según la Norma.



Figuras V.2.1.5.2 – Recta de regresión del Analizador II según la Norma.

Las Tablas V.2.1.5.1 y V.2.1.5.2 contienen los valores de los residuos de los Analizadores I y II, respectivamente. En color rojo se destacan los residuos relativos que no cumplen el criterio de aceptación.

**Tabla V.2.1.5.1 – Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión para el Analizador I según la Norma.**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$C_r$	$\bar{C}_a - C_r$	$(\bar{C}_a - C_r) \cdot 100 / C_p$
0	0.00	-0.10 (0.02)	-0.40	0.30	-
5	5.24	5.10 (0.03)	4.84	0.26	4.98
15	15.73	14.38 (0.37)	15.33	-0.95	6.05
25	26.22	25.88 (0.27)	25.83	0.05	0.20
35	34.99	34.89 (0.16)	34.59	0.30	0.85
45	47.20	46.85 (0.28)	46.81	0.04	0.09

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.1.5.2 – Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión para el Analizador II según la Norma.**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$C_r$	$\bar{C}_a - C_r$	$(\bar{C}_a - C_r) \cdot 100 / C_p$
0	0	-0.03 (0.02)	-0.56	0.53	-
5	5.00	4.56 (0.11)	4.78	-0.22	4.33
15	15.00	16.64 (0.19)	15.46	1.18	7.85
25	24.99	25.58 (1.16)	26.13	-0.55	2.21
35	34.99	37.90 (0.92)	36.81	1.09	3.11
45	44.99	47.18 (1.42)	47.49	-0.30	0.67

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Como se observa en las Tablas V.2.1.5.1 y V.2.1.5.2, **ninguno de los dos Analizadores cumple el criterio de aceptación de esta característica de funcionamiento.** Particularmente, los residuos relativos son más elevados a concentraciones bajas en ambos

analizadores, lo que suele ser habitual al estar referidos a concentraciones más pequeñas, lo cual origina errores más elevados. Para el nivel de cero, la Noma no establece criterio de aceptabilidad, por lo cual no se puede comparar.

#### V.2.1.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Es importante destacar que la Norma no cita como debe hacerse la calibración de los cromatógrafos que van a ser sometidos a los ensayos de laboratorio del EAT, aspecto que influye decisivamente en esta prueba, la cual pretende evaluar una de las características básicas de los métodos analíticos: **la exactitud del equipo de medida, que informa de las regiones donde las concentraciones leídas se desvían en mayor o menor medida de las concentraciones exactas.** El cumplimiento o no de esta característica es muy importante ya que los resultados proporcionados por los analizadores serán tanto más exactos cuanto menores sean los residuos obtenidos.

Teniendo en cuenta lo expuesto antes y los objetivos perseguidos con esta prueba, se proponen cuatro modificaciones:

1°. Puesto que es importante conocer la respuesta del analizador a los niveles de benceno habituales en el aire ambiente (entre 0 y 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se recomienda **aumentar el número de concentraciones a ensayar comprendidas en dicho intervalo**, incorporando a las concentraciones indicadas en la Norma (esto es: 0, 5, 15, 25, 35 y 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) otras tres: 0.5, 2.5 y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (cada una de ellas puede estar dentro del  $\pm 10\%$  de su respectivo valor nominal).

2°. **Se propone determinar la exactitud de las medidas con relación a la función de calibración.** Esto es, después de calibrar los equipos de medida se introducen varias concentraciones conocidas,  $C_p$ , que el analizador las identifica como  $C_a$ , determinándose los los residuos directamente como la diferencia de las concentraciones patrón citadas y las lecturas del equipo:

$$d_c = |C_p - C_a| \quad (\text{ec. V.2.1.6.1})$$

cuya interpretación se muestra en la Figura V.2.1.6.1.

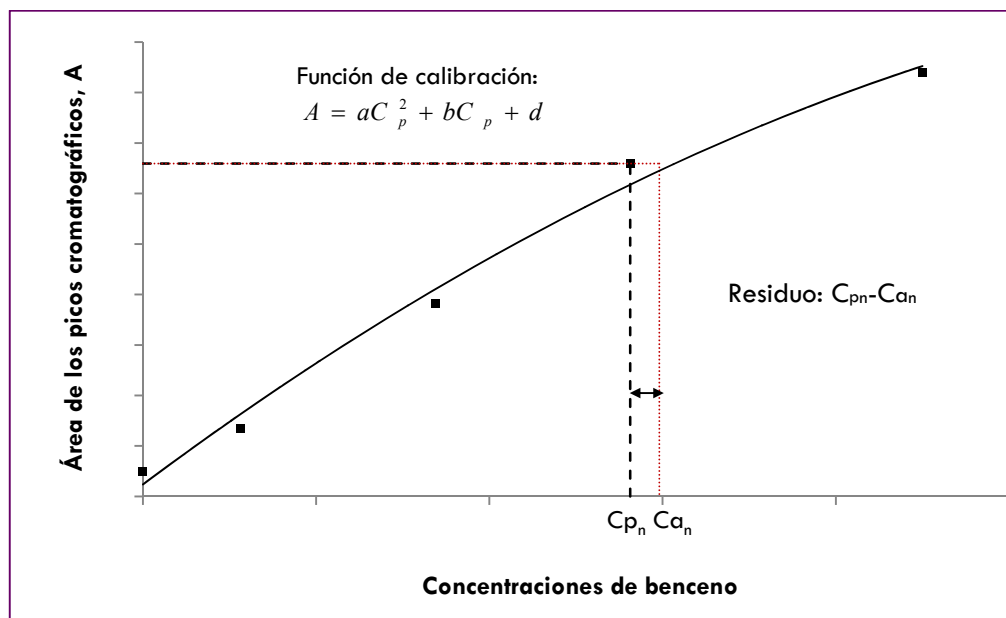


Figura V.2.1.6.1 – Representación genérica del cálculo de los residuos respecto a la función de calibración propuesta en este Trabajo.

De esta forma se evalúa de manera directa el residuo real de cada concentración patrón, informando de la exactitud de las medidas en el rango investigado, tanto en laboratorio como en campo. En este sentido, se considera más adecuado denominar la prueba como **“Exactitud de las medidas”** en lugar de “Falta de Ajuste”.

Solo en el caso de que la función de calibración utilizada realmente por el analizador fuese la recta de regresión propuesta por la Norma, los resultados serían adecuados para informar sobre la exactitud de las determinaciones reales. Tras esta reflexión, se ha llegado a la conclusión de que el normalizador probablemente considera que la función de calibración que utilizan todos los analizadores son rectas de regresión (y por ello indica que se determine una recta de regresión artificial según el anexo A de la Norma), lo cual no tiene por qué ser el procedimiento seguido.

3º. Establecer un **criterio de aceptabilidad para la concentración de cero** dado que la Norma no lo indica. Para ello se considera necesario determinar el límite de detección de ambos equipos.

### V.2.1.7 Resultados de los ensayos propuestos

#### V.2.1.7.1 Falta de ajuste a concentraciones habituales en el aire ambiente

De acuerdo con la primera modificación propuesta en el apartado anterior se ensayan las concentraciones siguientes: 0, **0.5, 2.5, 5, 10, 15, 25, 35** y 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (en negrita los nuevos niveles propuestos).

En las Figuras V.2.1.7.1.1 y V.2.1.7.1.2 se observan las rectas de regresión obtenidas con los Analizadores I y II, respectivamente, según el procedimiento descrito en el Anexo A de la Norma.

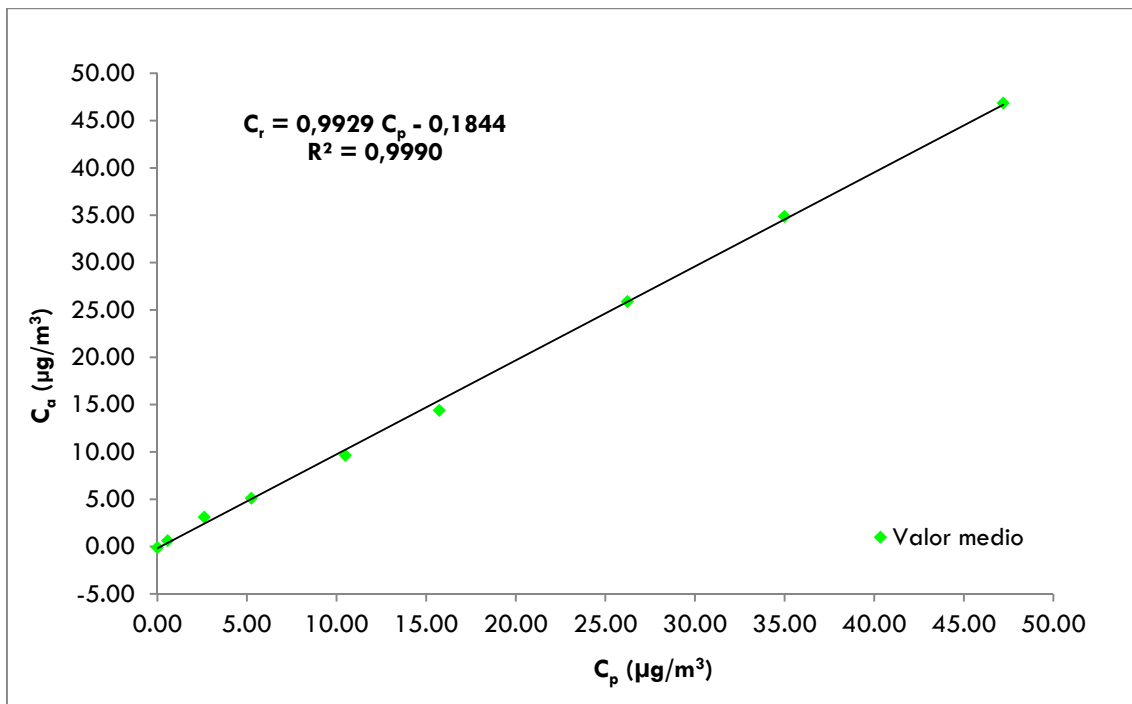
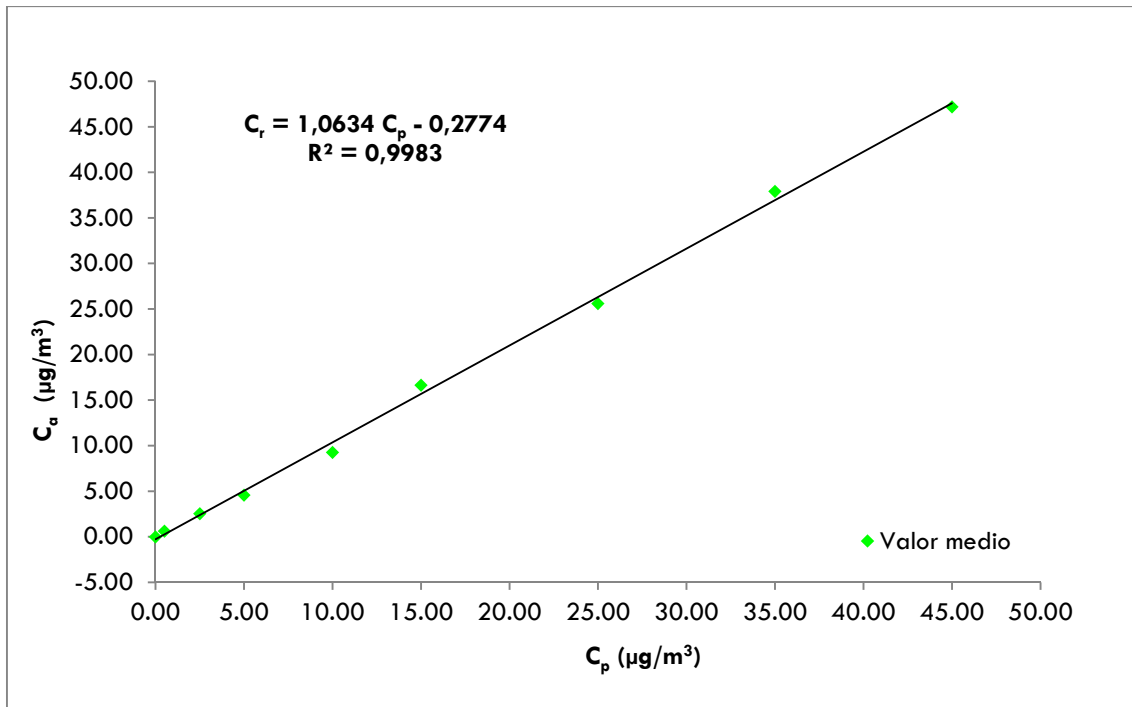


Figura V.2.1.7.1.1 – Recta de regresión del Analizador I con las concentraciones propuestas.





**Figura V.2.1.7.1.2 – Recta de regresión del Analizador II con las concentraciones propuestas.**

Las Tablas V.2.1.7.1.1 y V.2.7.1.2 muestran los residuos medios y relativos calculados de acuerdo con las ecuaciones V.2.1.2.1 y V.2.1.2.2. Al igual que antes, se destacan en rojo los residuos relativos que superan el criterio de aceptación. El procedimiento para el cálculo de los residuos es el mismo que el indicado en la Norma.

**Tabla V.2.1.7.1.1 - Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión para el Analizador I con las concentraciones propuestas.**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$C_r$	$\bar{C}_a - C_r$	$(\bar{C}_a - C_r) \cdot 100 / C_p$
0	0.00	-0.10 (0.02)	-0.18	0.09	-
0.5	0.57	0.62 (0.05)	0.38	0.24	43.18
2.5	2.62	3.11 (0.02)	2.42	0.69	26.44
5	5.24	5.10 (0.03)	5.02	0.09	1.70
10	10.49	9.64 (0.12)	10.23	-0.59	5.60
15	15.73	14.38 (0.37)	15.44	-1.05	6.70
25	26.22	25.88 (0.27)	25.85	0.03	0.11
35	34.99	34.89 (0.16)	34.55	0.34	0.96
45	47.20	46.85 (0.28)	46.68	0.17	0.36

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.1.7.1.2 - Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión para el Analizador II con las concentraciones propuestas.**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$C_r$	$\bar{C}_a - C_r$	$(\bar{C}_a - C_r) \cdot 100 / C_p$
0	0.00	-0.03 (0.01)	-0.28	0.25	-
0.5	0.50	0.61 (0.01)	0.25	0.35	70.47
2.5	2.50	2.53 (0.11)	2.38	0.15	6.11
5	5.00	4.56 (0.11)	5.04	-0.47	9.48
10	10.00	9.26 (0.45)	10.35	-1.10	10.99
15	15.00	16.64 (0.19)	15.67	0.96	6.43
25	24.99	25.58 (1.15)	26.30	-0.72	2.88
35	34.99	37.90 (0.92)	36.94	0.96	2.76
45	44.99	47.18 (1.42)	47.57	-0.38	0.85

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Se observa en ambos analizadores que los residuos relativos de las nuevas concentraciones evaluadas son superiores al valor máximo indicado en la Norma (5%), llegando a alcanzar valores cercanos al 70% en concentraciones próximas a  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estas desviaciones son muy superiores al criterio de la Falta de Ajuste y, sin embargo, no hubieran sido detectadas con las concentraciones establecidas en la Norma.

En este contexto, Locoge *et al.* (2010) encontraron que para un equipo de la misma casa comercial y modelo que los ensayados en este Estudio, los residuos relativos fueron superiores al 5% para las concentraciones de 0.52, 5.82 y  $13.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , alcanzando valores del orden del 50%. Igualmente, para concentraciones de 33.37, 5.96 y  $3.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Pérez Ballesta *et al.* (2009) mostraron también que los residuos relativos obtenidos para otro equipo similar fueron superiores al criterio establecido por la Norma. Sorprendentemente, como se citó anteriormente, estos equipos están comercializados considerándose de tipo aprobado por UMEG.

Por otro lado, en el apartado V.1.3 se recomendó que los analizadores en campo sean calibrados en el rango de  $0-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (independientemente de que para someterse a los ensayos de laboratorio del EAT se calibren en el rango de  $0-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En este sentido, y no considerándose una propuesta para mejorar la Norma, en este Trabajo se ha evaluado **la calidad de las medidas que se van a obtener en campo determinando en laboratorio previamente el ensayo de la “Exactitud de las medidas” dentro de dicho intervalo de concentraciones habituales en aire ambiente, esto es, de 0 a  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

A continuación se representan las rectas de regresión obtenidas considerando el rango de medida de  $0-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Figura V.2.1.7.1.3 y V.2.1.7.1.4:

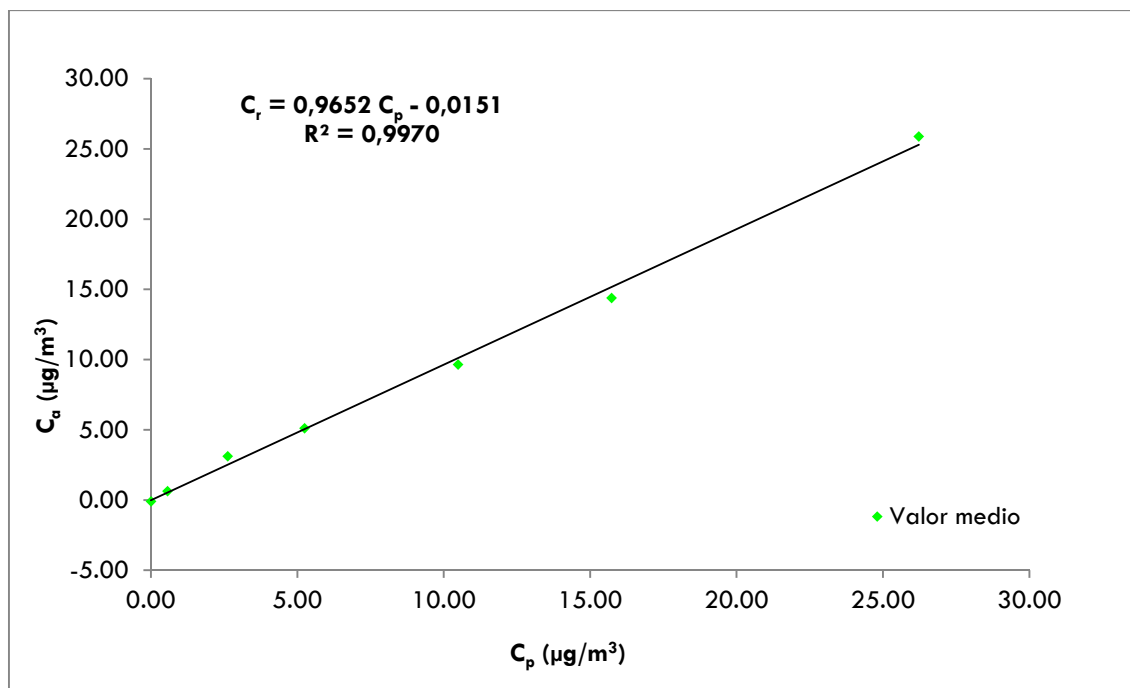


Figura V.2.1.7.1.3 – Recta de regresión del Analizador I para concentraciones comprendidas entre 0 y 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

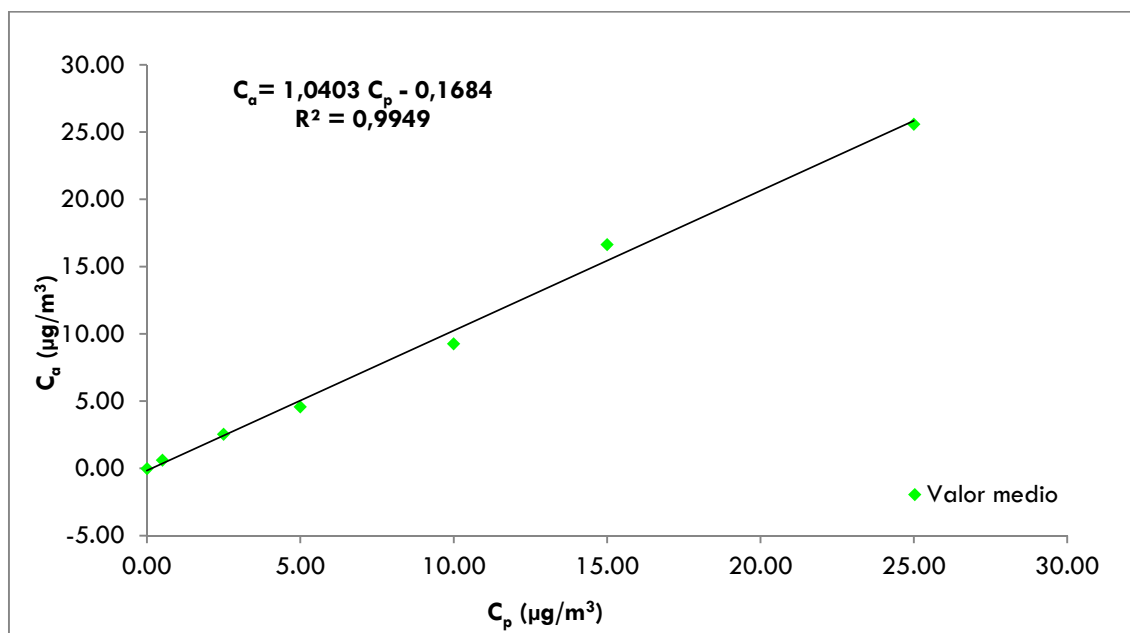


Figura V.2.1.7.1.4 – Recta de regresión del Analizador II para concentraciones comprendidas entre 0 y 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Los residuos obtenidos de acuerdo con las ecuaciones V.2.1.2.1 y V.2.1.2.2 y los datos de las Figuras V.2.1.7.1.3 y V.2.1.7.1.4 se indican en las Tablas V.2.1.7.1.3 y V.2.1.7.1.4 para los Analizadores I y II, respectivamente.

**Tabla V.2.1.7.1.3 – Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión del Analizador I para concentraciones comprendidas entre 0 y 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$C_r$	$\bar{C}_a - C_r$	$(\bar{C}_a - C_r) \cdot 100 / C_p$
0	0	-0.10 (0.02)	-0.02	-0.08	-
0.5	0.57	0.62 (0.05)	0.53	0.09	16.08
2.5	2.62	3.11 (0.02)	2.51	0.60	22.75
5	5.24	5.10 (0.03)	5.05	0.06	1.24
10	10.49	9.64 (0.12)	10.11	-0.47	4.45
15	15.73	14.38 (0.37)	15.17	-0.79	5.00
25	26.22	25.88 (0.27)	25.30	0.59	2.23

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.1.7.1.4 – Residuos de las concentraciones leídas respecto a la recta de regresión del Analizador II para concentraciones comprendidas entre 0 y 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$C_r$	$\bar{C}_a - C_r$	$(\bar{C}_a - C_r) \cdot 100 / C_p$
0	0.00	-0.03 (0.01)	-0.17	0.14	-
0.5	0.50	0.61 (0.01)	0.35	0.25	50.98
2.5	2.50	2.53 (0.11)	2.43	0.10	4.06
5	5.00	4.56 (0.11)	5.03	-0.47	9.35
10	10.00	9.26 (0.45)	10.23	-0.98	9.77
15	15.00	16.64 (0.19)	15.44	1.20	8.01
25	24.99	25.58 (1.15)	25.83	-0.25	1.01

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Realizando el estudio en el intervalo 0-25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  se observa de nuevo que ambos analizadores tienen residuos relativos superiores al máximo aceptado por la Norma, aunque esta vez no tan elevados para las concentraciones menores como los obtenidos en el intervalo de 0-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ver Tablas V.2.1.7.1.1 y V.2.1.7.1.2). Cabe recordar que la calibración de

los equipos ensayados es de 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y, posiblemente, cuando se calibre en el rango de 0 a 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en campo se obtendrán residuos más pequeños.

En definitiva, se recomienda que los operarios de las Redes de Vigilancia Atmosférica realicen este último procedimiento operativo, esto es, una evaluación de la exactitud de las medidas en el intervalo de concentraciones más habituales en la zona donde se instala el equipo (que normalmente será de 0-25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) previa calibración en el mismo intervalo.

#### V.2.1.7.2 Estudio de la “Exactitud de las medidas” respecto a la función de calibrado.

Como se ha citado en el apartado V.2.1.6, se propone estudiar la “Exactitud de las medidas” con respecto a la línea de calibrado que utiliza internamente el analizador, y no respecto a la recta de regresión lineal obtenida con los datos de la concentración patrón y de las lecturas del analizador como se ha visto hasta ahora.

En las Tablas V.2.1.7.2.1 y V.2.1.7.2.2 se indican los residuos obtenidos mediante el procedimiento propuesto para el rango de 0 a 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla V.2.1.7.2.1 - Residuos respecto a la función de calibrado del Analizador I.**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) $C_p$	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup> $\bar{C}_a$	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) $ C_p - \bar{C}_a $	Residuo relativo absoluto (%) $ C_p - \bar{C}_a  \cdot 100 / C_p$
0	0.0	-0.10 (0.02)	0.10	-
0.5	0.57	0.62 (0.05)	0.06	9.94
2.5	2.62	3.11 (0.02)	0.49	18.69
5	5.24	5.10 (0.03)	0.14	2.65
10	10.49	9.64 (0.12)	0.85	8.07
15	15.73	14.38 (0.37)	1.35	8.58
25	26.22	25.88 (0.27)	0.34	1.31

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla 2.1.7.2.2 - Residuos respecto a la función de calibrado del Analizador II.**

Concentración nominal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Residuo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Residuo relativo absoluto (%)
	$C_p$	$\bar{C}_a$	$ C_p - \bar{C}_a $	$ C_p - \bar{C}_a  \cdot 100 / C_p$
0	0.0	-0.03 (0.01)	0.03	-
0	0.0	-0.03 (0.01)	0.03	-
0.5	0.50	0.61 (0.01)	0.11	21.33
2.5	2.50	2.53 (0.11)	0.03	1.34
5	5.00	4.56 (0.11)	0.43	8.69
10	10.00	9.26 (0.45)	0.74	7.42
15	15.00	16.64 (0.19)	1.64	10.92
25	24.99	25.58 (1.15)	0.59	2.35

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Como se muestra en las Tablas V.2.1.7.2.1 y V.2.1.7.2.2, la evaluación de la exactitud de las medidas respecto a la línea interna de calibrado ocasiona en general un número mayor de residuos superiores al 5% a los encontrados cuando se utilizan las mismas concentraciones y la recta de regresión según la Norma, pero cabe mencionar que los residuos a concentraciones bajas son menores para los dos analizadores. No obstante, de nuevo **ninguno de los equipos ensayados superaría esta característica de funcionamiento.**

La Tabla 2.1.7.2.3 contiene una visión global de los resultados más importantes vistos en esta prueba. En ella se recogen los residuos determinados según el procedimiento de la Norma ( $\bar{C}_a - C_r$ ) y según lo propuesto en esta Tesis ( $|C_p - \bar{C}_a|$ ) para las concentraciones de indicadas en la Norma y las otras tres propuestas (0.5, 2.5, 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Lo más destacable es que cuando se calculan los residuos respecto a la función de calibrado de los equipos, aquellos son más pequeños para las concentraciones más bajas.

**Tabla 2.1.7.2.3 – Resumen de los residuos determinados según el procedimiento de la Norma y el procedimiento propuesto en este Trabajo para los Analizadores I y II.**

	Concentración	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) $C_p$	Concentración leída ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup> $\bar{C}_a$	Concentración obtenida mediante recta de regresión ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) $C_r$	Residuo según Norma ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) $C_a - C_r$	Residuo según propuesta ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) $ C_p - \bar{C}_a $	Residuo relativo según Norma (%)	Residuo relativo según propuesta (%)
Analizador I	0	0.0	-0.10 (0.02)	-0.18	0.09	0.10	-	-
	0.5	0.57	0.62 (0.05)	0.38	0.24	0.06	<b>43.18</b>	<b>9.94</b>
	2.5	2.62	3.11 (0.02)	2.42	0.69	0.49	<b>26.44</b>	<b>18.69</b>
	5	5.24	5.10 (0.03)	5.02	0.09	0.14	<b>1.70</b>	<b>2.65</b>
	10	10.49	9.64 (0.12)	10.23	-0.59	0.85	<b>5.60</b>	<b>8.07</b>
	15	15.73	14.38 (0.37)	15.44	-1.05	1.35	<b>6.70</b>	<b>8.58</b>
	25	26.22	25.88 (0.27)	25.85	0.03	0.34	<b>0.11</b>	<b>1.31</b>
	35	34.99	34.89 (0.16)	34.55	0.34	0.10	<b>0.96</b>	<b>0.28</b>
	45	47.20	46.85 (0.28)	46.68	0.17	0.35	<b>0.36</b>	<b>0.74</b>
	Analizador II	0	0.00	-0.03 (0.01)	-0.28	0.25	0.03	-
0.5		0.50	0.61 (0.01)	0.25	0.35	0.11	<b>70.47</b>	<b>21.33</b>
2.5		2.50	2.53 (0.11)	2.38	0.15	0.03	<b>6.11</b>	<b>1.34</b>
5		5.00	4.56 (0.11)	5.04	-0.47	0.43	<b>9.48</b>	<b>8.69</b>
10		10.00	9.26 (0.45)	10.35	-1.10	0.74	<b>10.99</b>	<b>7.42</b>
15		15.00	16.64 (0.19)	15.67	0.96	1.64	<b>6.43</b>	<b>10.92</b>
25		24.99	25.58 (1.15)	26.30	-0.72	0.59	<b>2.88</b>	<b>2.35</b>
35		34.99	37.90 (0.92)	36.94	0.96	2.91	<b>2.76</b>	<b>8.31</b>
45		44.99	47.18 (1.42)	47.57	-0.38	2.19	<b>0.85</b>	<b>4.87</b>

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.



### V.2.1.7.3 Propuesta de un criterio de aceptación para la concentración de cero

La Norma establece que la prueba de la Falta de Ajuste se realice también a la concentración de cero pero no establece ningún criterio para evaluar la aceptabilidad a dicho valor (ver V.2.1.4). Conviene indicar que el criterio debe establecerse en valor absoluto y no relativo dado que la referencia es el valor “cero”. Por consiguiente, se propone establecer un criterio de aceptación para dicha concentración y éste debe ser superior al límite de detección y cuantificación del equipo, entendiendo este como aquella concentración que proporciona una señal instrumental significativamente diferente de las señales de los blancos. La Norma no establece una definición para el límite de detección, pero sí indica que se calcule de la siguiente manera:

$$L_{\text{det}} = 3.3 \cdot \frac{t_{n-1;0.05} \cdot \sigma_{0.5}}{b} \quad (\text{ec. V.2.1.7.3.1})$$

siendo  $L_{\text{det}}$  el límite de detección del analizador en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $t_{n-1;0.05}$  el factor  $t$  de Student de dos colas en un nivel de confianza de 0.05, con  $n-1$  grados de libertad, donde  $n$  es el número de muestras analizadas (en este caso  $n=10$  y el parámetro tiene un valor de 2.262 para),  $\sigma_{0.5}$  es la desviación estándar de repetibilidad cuando se mide la décima parte del valor límite, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ver apartado V.2.4), y  $b$  es la pendiente de la función de calibración determinada de acuerdo con el Anexo A de la Norma.

En la Tabla V.2.1.7.3.1 se muestran los resultados obtenidos para ambos analizadores según la ecuación V.2.1.7.3.1.

**Tabla V.2.1.7.3.1 –Límites de detección para el Analizador I y II determinados según la Norma.**

	Analizador I	Analizador II
$t_{n-1;0.05} \cdot \sigma_{0.5}$	0.08	0.02
<b>Pendiente, <math>b</math></b>	1.0002	1.0678
<b>Límite de detección (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0.26	0.07

Sin embargo, se estima más apropiado que el límite de detección se calcule eliminando la  $t_{n-1;0.05}$  de la ecuación V.2.1.7.3.1, tal y como también propone el Proyecto de Norma EN 14662-3:2013.

$$L_{\text{det}} = 3.3 \cdot \frac{\sigma_{0.5}}{b} \quad (\text{ec. V.2.1.7.3.2})$$

donde todos los parámetros han sido definidos antes.

En la Tabla V.2.1.7.3.2 se indican los nuevos límites de detección según la ecuación V.2.1.7.3.2.

**Tabla V.2.1.7.3.2 –Límite de detección para el Analizador I y II según propuesta y el Proyecto de Norma 14662-3:2013.**

	Analizador I	Analizador II
$\sigma_{0.5}$	0.02	0.01
Pendiente, $b$	1.0008	1.0678
Límite de detección ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.07	0.031

En este caso, los límites de detección son más pequeños que los obtenidos mediante la Norma vigente y más acordes con los valores más pequeños medidos con los cromatógrafos evaluados.

En función de éstos últimos límites de detección obtenidos, Tabla V.2.1.7.3.2, el criterio de aceptación propuesto para el residuo en cero de la Falta de Ajuste es  $\leq |0.1| \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por consiguiente, **ambos analizadores verifican esta característica de funcionamiento para el residuo en cero.**

### V.2.1.8 Mejora de la linealidad en concentraciones próximas al valor límite

Para reducir al máximo las desviaciones producidas a bajas concentraciones se proponen varias alternativas:

1. Al usuario: Calibrar en el rango habitual de las concentraciones en campo (por ejemplo de 0 a 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ya que disminuye las desviaciones.

2. Durante el ensayo de la Falta de Ajuste medir concentraciones comprendidas entre 0 y 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , de modo que los fabricantes estén obligados a implementar correcciones automáticas en sus equipos que reduzcan las desviaciones. A partir de todos los datos expuestos para el estudio de este ensayo se ha podido observar que las medidas inferiores a 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  están sobrestimadas por los equipos.

#### **V.2.1.9 Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013**

El procedimiento experimental establecido en el Proyecto de Norma varía respecto a la Norma aún vigente. Las concentraciones a ensayar son las siguientes: 25, 5, 15, 2.5, 45 y 0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y deben ser experimentadas en dicho orden. Como se observa, se ha introducido una nueva (2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y se ha eliminado otra (35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Por otro lado, cabe indicar que el Proyecto de Norma cambia la denominación de la prueba como “Falta de Ajuste de la función de calibración”. Esto está en consonancia con la propuesta de este Trabajo de que los residuos sean calculados con la propia función de calibración, y no respecto a la recta de regresión lineal obtenida con los datos de la concentración patrón y de las lecturas del analizador como se ha comentado en el apartado V.2.1.7.2.

Es destacable que el Proyecto de Norma defina el límite de detección como “*la concentración más pequeña de un mensurando que puede ser fiablemente detectada por un específico proceso de medida*” y, además, tal y como se citó en el apartado V.2.1.7.3, establece una nueva ecuación para su determinación, ecuación V.2.1.7.3.2.

Otro cambio respecto a la Norma aún en vigor, es que la nueva propuesta establece un criterio de aceptación para la concentración de cero:  $<0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No obstante, dicho valor es superior al propuesto en este Trabajo y se considera demasiado elevado.

Por último, mencionar que el Proyecto de Norma indica que se ajuste el equipo a la concentración de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  antes de comenzar el ensayo.

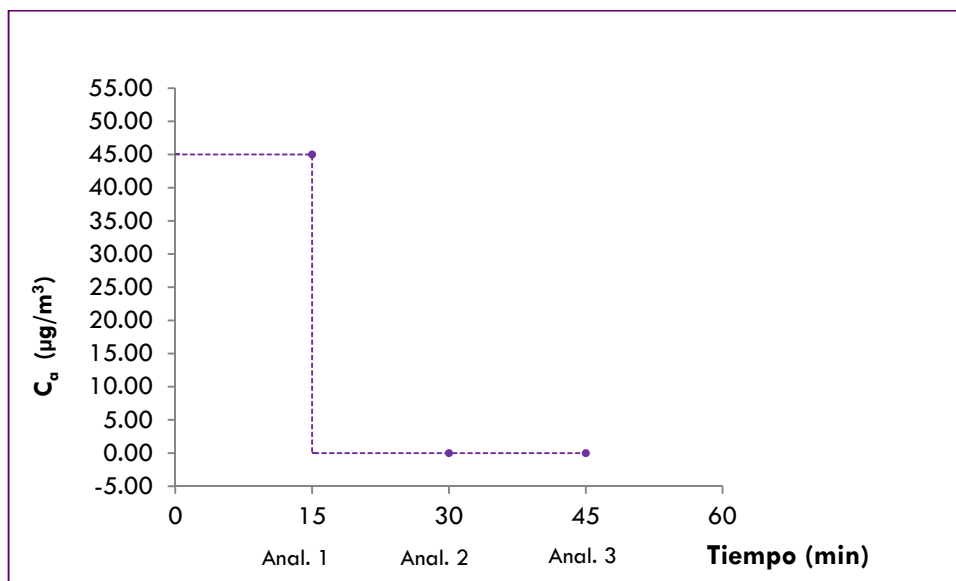
## V.2.2 EFECTO MEMORIA

### V.2.2.1 Definición

Según la Norma el Efecto Memoria es “la influencia de la medida previa debida a la retención de benceno dentro del instrumento”. Es decir, se trata de verificar si el cromatógrafo retiene benceno de un muestreo anterior, que se detecta en el siguiente.

### V.2.2.2 Procedimiento operativo

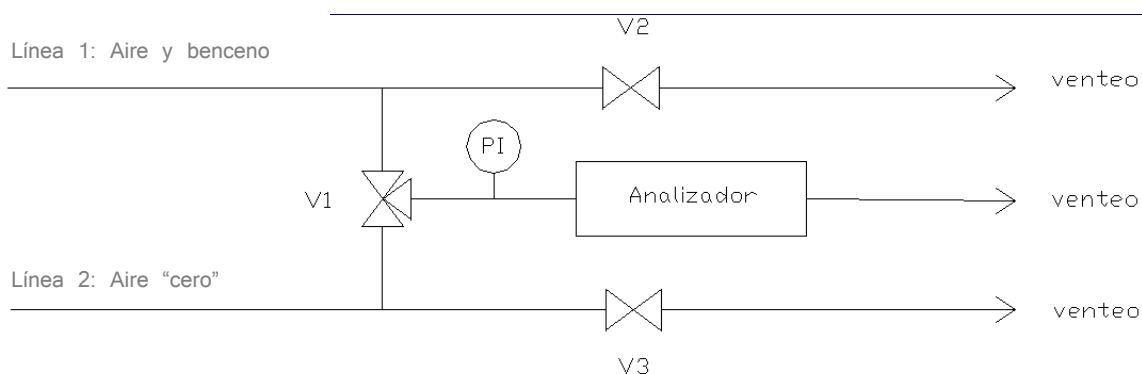
En la Figura V.2.2.2.1 se muestra el perfil de la secuencia operacional propuesta por la Norma. Inmediatamente después de generar y medir la concentración más alta de benceno requerida por la prueba de la Falta de Ajuste,  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , (Análisis 1) se realizan dos análisis consecutivos de aire cero (Análisis 2 y 3).



**Figura V.2.2.2.1 – Perfil de las concentraciones utilizadas para el desarrollo del ensayo del Efecto Memoria, según la Norma.**

En la Figura V.2.2.2.2 se representan esquemáticamente las líneas de muestreo 1 y 2 utilizadas en la instalación que operan continuamente. La válvula de tres vías número 1 (V1), situada a la entrada del analizador, permite el cambio inmediato de concentraciones altas a bajas, concretamente, de  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cada vez que se cambia la entrada de muestra ( $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  o  $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) la presión PI debe reajustarse con

las válvulas número 2 y 3 (V2 y V3). La presión a la entrada del analizador (PI en la Figura V.2.2.2.2) se mantiene a la presión de referencia 101.3 kPa.



**Figura V.2.2.2.2 – Esquema de las líneas de muestro dinámico utilizadas en la prueba del Efecto Memoria. V:válvula. PI: Indicador de presión.**

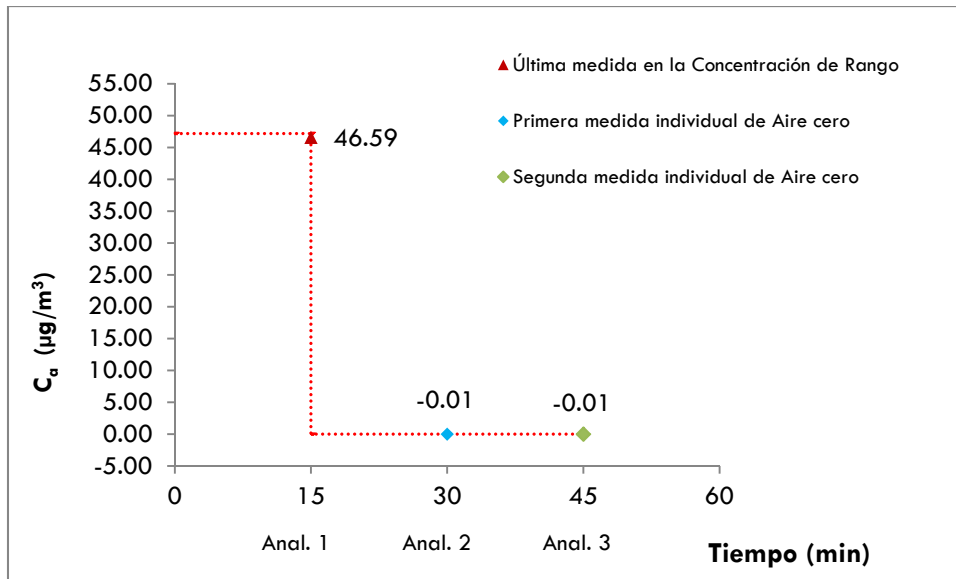
### V.2.2.3 Criterios de aceptabilidad

La Norma recomienda que la lectura del Análisis 2 sea inferior al 20% del valor límite de benceno en aire (esto es, menor a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y establece la obligatoriedad de que el resultado del Análisis 3 sea inferior al 10% del citado valor límite ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

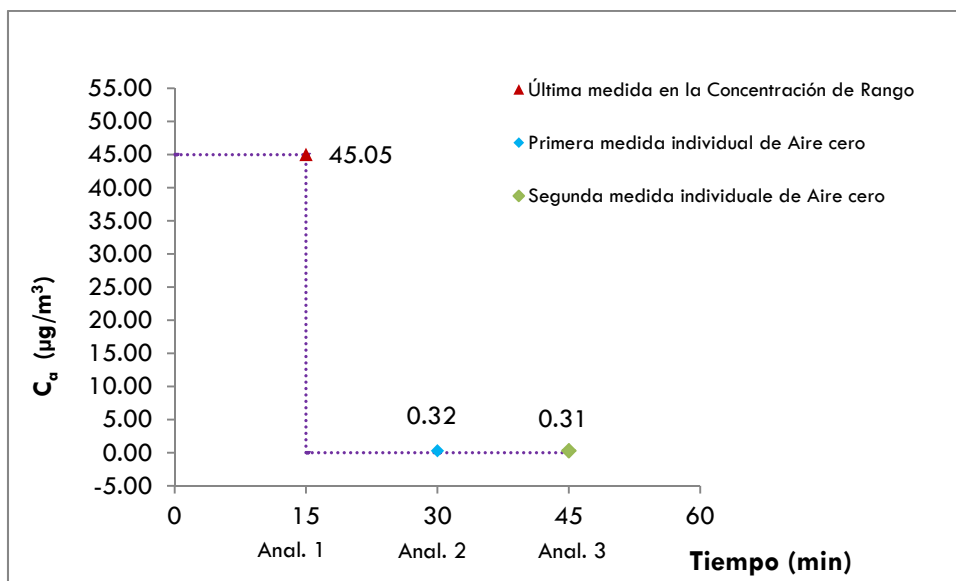
En este caso, según la Norma la contribución a la incertidumbre se considera despreciable, aspecto que será discutido en el apartado V.4.

### V.2.2.4 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Las Figuras V.2.2.4.1 y V.2.2.4.2 muestran los resultados obtenidos con los Analizadores I y II, respectivamente, al someterlos al cambio brusco de concentraciones antes indicado, observándose que ambos **cumplen los criterios de aceptación de la prueba.**



**Figura V.2.2.4.1 – Resultados de la prueba “Efecto Memoria” para el Analizador I.**  
**La línea discontinua es el perfil de la concentración a la entrada del cromatógrafo.**



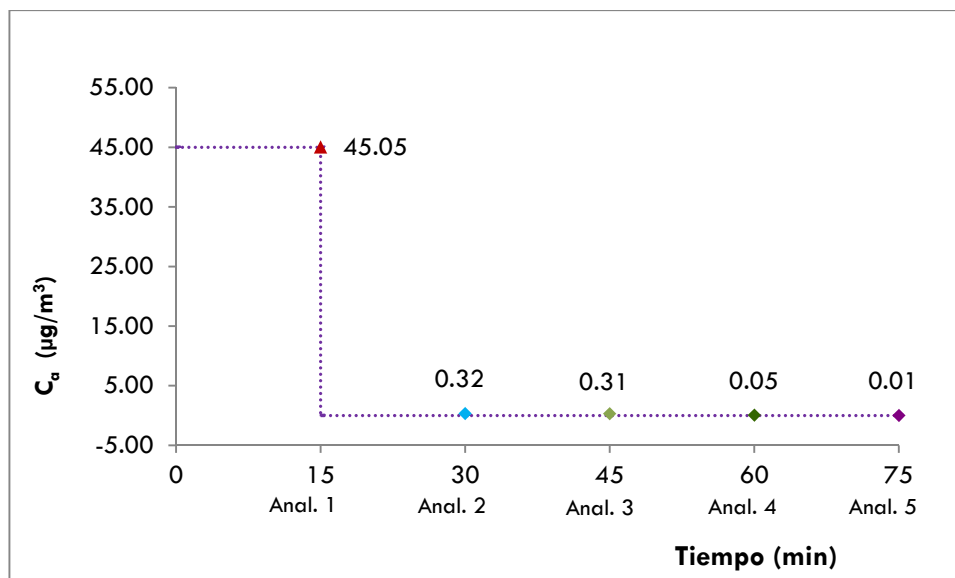
**Figura V.2.2.4.2 – Resultados de la prueba “Efecto Memoria” para el Analizador II.**  
**La línea discontinua es el perfil de la concentración a la entrada del cromatógrafo.**

### V.2.2.5 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Como se indicó en el Capítulo IV, los cromatógrafos evaluados disponen de un sistema de preconcentración de muestras que opera de manera semicontinua. En primer lugar, se purga la línea neumática de toma de muestra para eliminar el aire y posibles compuestos adsorbidos que pudieran estar retenidos en un análisis anterior y, seguidamente, mediante un pequeño cilindro-pistón, se toman cinco muestras de 35 ml que se inyectan en un tubo relleno con un adsorbente lábil, tipo Tenax®. A continuación, la muestra es desorbida térmicamente durante un periodo de tiempo muy corto y los componentes desorbidos se arrastran con el gas portador a la columna cromatográfica. Si la desorción del preconcentrador no es completa debido a que los tiempos de desorción térmica y/o de purga son insuficientes, algunos compuestos presentes en la muestra se pueden quedar retenidos en el sistema, dando lugar a lo que se puede denominar “Efecto Memoria físico-químico”. Además, el resto de conducciones y componentes de los analizadores que están en contacto con el gas de muestra necesitan un tiempo para entrar en equilibrio con la nueva concentración de benceno de dicho gas. Las señales debidas a este fenómeno también pueden ser consideradas como Efecto Memoria físico-químico.

Por otro lado, cabe la posibilidad de que se presente alguna distorsión en el sistema operativo o en la electrónica del equipo que proporcione señales por encima de las estimadas como el propio ruido del analizador y que no correspondan a un Efecto Memoria físico-químico. A esta distorsión se le ha denominado “Efecto Memoria operativo”.

Respecto a los resultados, mientras que el comportamiento del Analizador I es adecuado, el Analizador II mantiene en los dos primeros análisis un ligero efecto memoria, por lo que se consideró conveniente llevar a cabo dos nuevos análisis consecutivos (4 y 5 de la Figura V.2.2.5.1). Puede observarse que las lecturas de estos últimos análisis (0.05 y 0.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tienen desviaciones muy pequeñas respecto a la concentración del aire "cero".



**Figura V.2.2.5.1 – Resultados de la prueba de “Efecto Memoria” en el Analizador II, con dos análisis más (4 y 5) de los establecidos en la Norma.**

En base a los resultados obtenidos y a lo comentado antes, se considera que el Analizador II sufrió probablemente un ligero efecto memoria físico-químico en los análisis 2 y 3, que se corrigió en los análisis siguientes. Probablemente fue debido a que el equilibrio total de los sistemas de conducción y resto de componentes del Analizador II con la concentración de cero no sucedió hasta el análisis 5. Se desestima que se produjera una desorción incompleta puesto que la concentración de  $45.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  medida en el análisis 1 era estable y exacta a la concentración patrón que se le estaba suministrando al equipo.

Por último, cabe mencionar que la prueba se estima bien planteada en la Norma.

### V.2.2.6 Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013

El Proyecto de Norma no modifica las concentraciones de ensayo, pero especifica que se deben llevar a cabo dos medidas sucesivas a la concentración del  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  antes de cambiar al aire cero. Además, sólo indica que se realice una medida de aire cero después del cambio brusco de concentración y que el proceso completo (ciclo:  $45, 45, 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se debe repetir tres veces.



Los equipos de medida evaluados en este Trabajo se mantuvieron durante una hora midiendo  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  antes de cambiar al aire cero y, por consiguiente, cumplen el requisito operacional de las dos medidas sucesivas a  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Además, el ensayo se repitió tres veces en días diferentes, obteniéndose resultados idénticos en cada ocasión.

Respecto al criterio de aceptación, el primer análisis de aire cero después de la concentración de rango debe ser  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , pero el Proyecto de Norma no establece la obligatoriedad de que el segundo análisis de aire cero sea inferior a  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Es decir, da por válido que el segundo análisis de aire cero sea también  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### V.2.3 DERIVA A CORTO PLAZO

#### V.2.3.1 Definición

La Norma se define la Deriva a corto plazo como el “cambio de los resultados de medida de rango durante un período de 24 horas”, esto es, la diferencia de dos lecturas del analizador para una concentración constante entre el 70-90% del rango de certificación ( $35-45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), separadas entre sí 24 horas.

#### V.2.3.2 Ecuaciones y parámetros

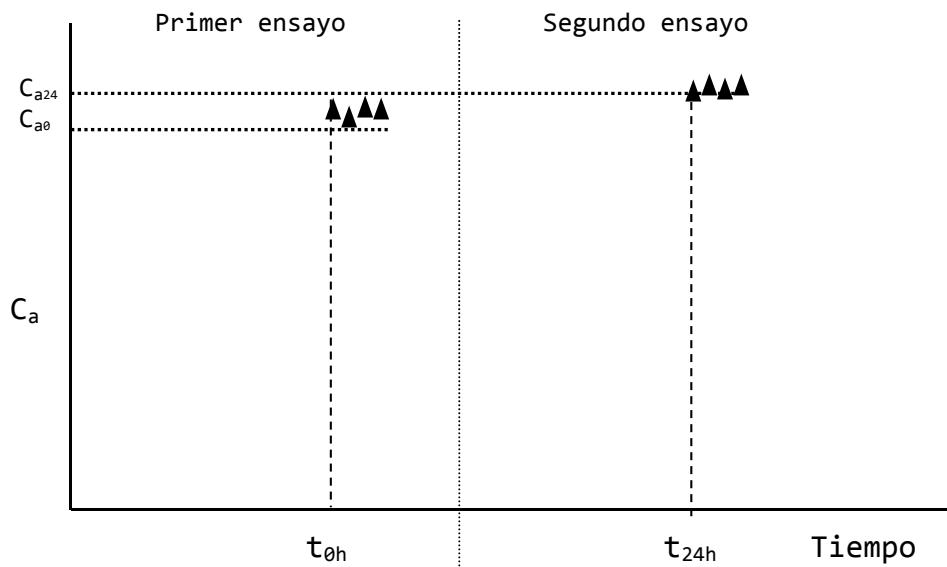
La Deriva a corto plazo  $d_{24}$  (%) del nivel de rango se calcula según la ecuación V.2.3.2.1:

$$d_{24} = \frac{|\bar{C}_{a_0} - \bar{C}_{a_{24}}|}{\bar{C}_{a_0}} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.3.2.1})$$

donde  $\bar{C}_{a_0}$  y  $\bar{C}_{a_{24}}$  son las medias de cuatro lecturas consecutivas en cada período de medida (a 0 y a 24 h) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), respectivamente.

#### V.2.3.3 Procedimiento operativo

El ensayo consiste en introducir aire contaminado con benceno a la concentración de rango de manera constante. Una vez que se estabilizan las lecturas se registran 4 medidas sucesivas,  $C_{a_0}$ , (primer ensayo). A continuación, el analizador se mantiene en funcionamiento muestreando aire del laboratorio durante las siguientes 24 horas. Transcurrido dicho tiempo se repite la misma operación anotando otras 4 medidas sucesivas,  $C_{a_{24}}$ , (segundo ensayo), Figura V.2.3.3.1. Para asegurar que la concentración de rango suministrada al analizador es la misma durante el primer y el segundo ensayo, se emplean las mismas condiciones y caudales de aire cero y benceno.



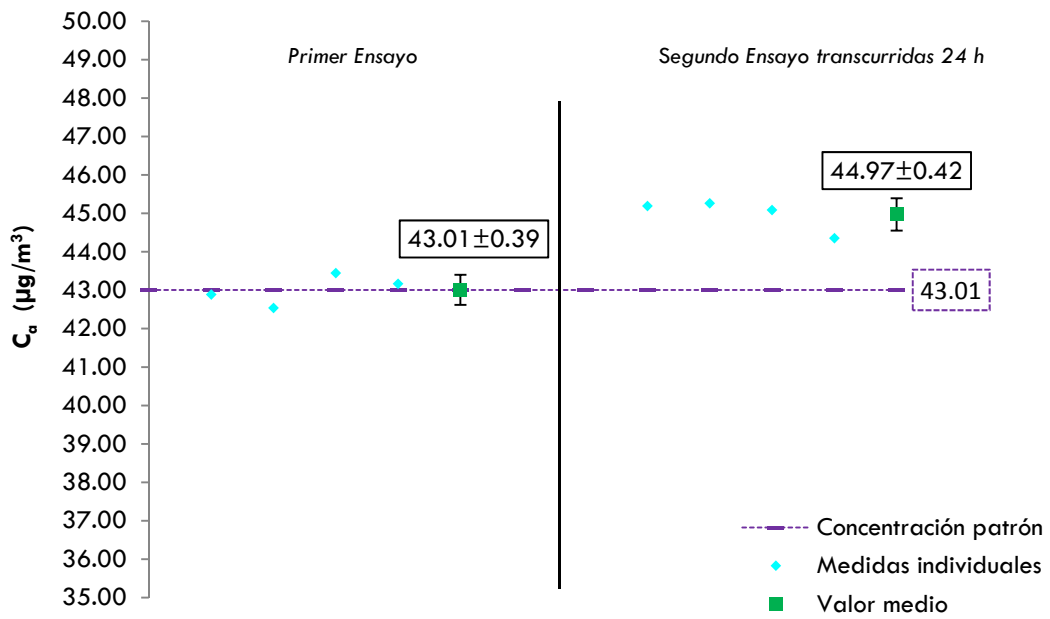
**Figura V.2.3.3.1 - Respuesta hipotética de un analizador de benceno al ensayo de la Deriva a corto plazo, según la Norma.**

#### V.2.3.4 Criterio de aceptabilidad

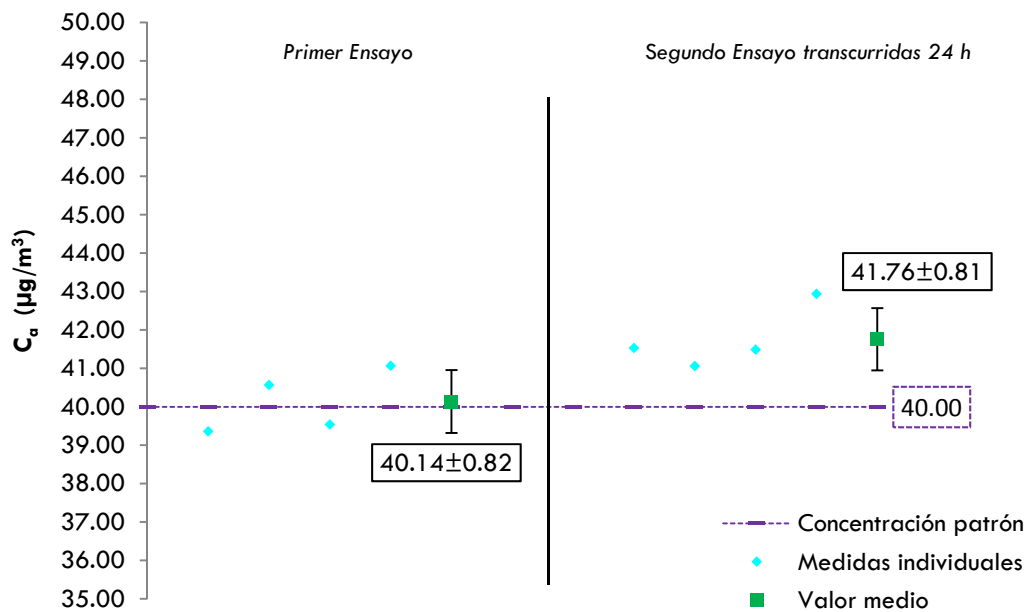
La máxima variación permitida por la Norma para la Deriva a corto plazo (24 horas) debe ser inferior al  $|5\%|$  para la concentración de rango.

#### V.2.3.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Siguiendo el modelo de la Figura V.2.3.3.1 se indican los resultados obtenidos en las Figuras V.2.3.5.1 y 2.3.5.2 y en la Tabla V.2.3.5.1.



**Figura V.2.3.5.1 – Concentraciones individuales y medias en el ensayo de Deriva a corto plazo para el Analizador I. Concentración patrón de benceno: 43.01 µg/m³. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**



**Figura V.2.3.5.2 – Concentraciones individuales y medias en el ensayo de Deriva a corto plazo para el Analizador II. Concentración patrón de benceno: 40.00 µg/m³. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

**Tabla V.2.3.5.1 – Valor medio y desviación estándar de la concentración leída por los Analizadores I y II en el primer y segundo ensayo. Deriva a corto plazo y criterio de aceptación.**

<b>ANALIZADOR I</b>				
$C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_{a0}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	$\bar{C}_{a24}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Deriva (%)	Criterio de Deriva (%)
43.01	43.01 (0.39)	44.97 (0.42)	4.56	<  5  %
<b>ANALIZADOR II</b>				
$C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_{a0}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	$\bar{C}_{a24}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Deriva (%)	Criterio de Deriva (%)
40.00	40.14 (0.82)	41.76 (0.81)	4.04	<  5  %

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Ambos analizadores cumplen el criterio de aceptación, aunque están muy próximos al valor máximo establecido por la Norma.**

### V.2.3.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

La Deriva está íntimamente ligada con la exactitud de las medidas. Es un parámetro 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. En este sentido, 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 en la operación habitual) de 14 días, de modo que no requieran revisiones en periodos inferiores a éste.

A continuación se comentan las propuestas de modificación:

1. Se propone evaluar la deriva **para las concentraciones de 0.0, 0.5, 2.5, 5 y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**  ya que son más habituales en el aire ambiente que la concentración indicada

en la Norma (35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Para ello es necesario establecer una ecuación para determinar la Deriva a corto plazo en **cero** y establecer criterios de aceptación.

2. A veces, por problemas logísticos, alguna medida se pospone para días sucesivos, por lo que los resultados podrían estar influenciados por la deriva, si fuera el caso. Por tanto, para evaluar esta característica **se considera más idóneo un procedimiento operativo donde se registren en continuo los análisis del analizador de benceno durante un periodo más amplio, por ejemplo, 40-45 horas puesto que de este modo, se estudia con más rigor la evolución cronológica de las medidas.**

3. Finalmente, aunque la Deriva a corto plazo se complemente con el ensayo de la Deriva en campo a largo plazo (14 días), cuyos resultados se indican en el apartado V.3.3, se estima conveniente **ampliar el periodo del ensayo en laboratorio a 7 y 14 días para el valor límite al objeto de determinar si la deriva es un fenómeno continuo. Esta prueba se puede denominar “Deriva a largo plazo en laboratorio”.**

### V.2.3.7 Resultados de los ensayos propuestos

#### V.2.3.7.1 Deriva a corto plazo para las concentraciones de 0.0, 0.5, 2.5, 5 y 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

En primer lugar, la Deriva a corto plazo en el nivel de cero se puede definir como el cambio en la señal de salida del cromatógrafo funcionando continuamente, en un tiempo determinado (en este caso 24 horas) cuando la concentración o valor de la variable analizada es cero.

Se propone determinar la Deriva a corto plazo a la concentración de cero (0.0),  $d_{z,24h}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mediante la ecuación V.2.3.6.1.1:

$$d_{z,24h} = \left| \bar{C}_{a_0} - \bar{C}_{a_{24}} \right| \quad (\text{ec. V.2.3.7.1.1})$$

donde  $\bar{C}_{a_0}$  y  $\bar{C}_{a_{24}}$  son, en este caso, las medias de seis lecturas sucesivas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en cada período de medida (a 0 y a 24h), respectivamente.

Dadas las diferentes condiciones de las concentraciones pequeñas respecto a las mayores, no resulta operativo establecer un criterio de aceptación único. Por ello, se considera conveniente que la propuesta sea doble, esto es: la Deriva a corto plazo para cualquier concentración de benceno ensayada debe cumplir al menos uno de los dos criterios siguientes:  $< |5\%|$  (error relativo) o  $< 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (error absoluto).

El procedimiento operativo llevado a cabo en estas pruebas adicionales es igual al descrito en el apartado V.2.3.3, pero registrando seis medidas sucesivas para cada concentración y periodo, en lugar de las cuatro indicadas en la Norma.

En las Tablas V.2.3.7.1.1 y V.2.3.7.1.2 se muestran los resultados obtenidos para los Analizadores I y II, respectivamente. En color rojo se destacan los resultados que no verifican el criterio propuesto y en verde los que sí lo hacen.

**Tabla V.2.3.7.1.1 – Concentraciones medias, desviaciones estándar y valores de la Deriva a corto plazo del Analizador I para las concentraciones propuestas.**

ANALIZADOR I					
Concentración propuesta ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_{a0}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	$\bar{C}_{a24}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	$ \bar{C}_{a0} - \bar{C}_{a24} $ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Deriva (%)
0	0.00	-0.06 (0.01)	-0.06 (0.00)	0.00	-
0.5	0.50	0.51 (0.00)	0.38 (0.16)	0.13	26.47 %
2.5	2.51	2.51 (0.01)	2.55 (0.02)	0.04	1.59 %
5	4.95	4.96 (0.04)	4.92 (0.06)	0.04	0.72 %
10	9.21	9.19 (0.09)	9.24 (0.45)	0.05	0.56 %
<b>Criterios de Deriva</b>				$< 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	o $<  5\% $

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.3.7.1.2 – Concentraciones medias, desviaciones estándar y valores de la Deriva a corto plazo del Analizador II para las concentraciones propuestas.**

<b>ANALIZADOR II</b>					
<b>Concentración propuesta (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b><math>C_p</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b><math>\bar{C}_{a0}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)<sup>1</sup></b>	<b><math>\bar{C}_{a24}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)<sup>1</sup></b>	<b><math> \bar{C}_{a0} - \bar{C}_{a24} </math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Deriva (%)</b>
0	0.00	-0.04 (0.00)	-0.03 (0.00)	0.00	-
0.5	0.50	0.49 (0.02)	0.40 (0.03)	0.09	18.36 %
2.5	2.50	2.49 (0.05)	2.54 (0.04)	0.05	2.31 %
5	4.75	4.55 (0.10)	4.56 (0.04)	0.01	0.28 %
10	9.55	9.40 (0.11)	8.99 (0.03)	0.41	6.44 %
<b>Criterios de Deriva</b>				$<0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ o	$< 5 \%$

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

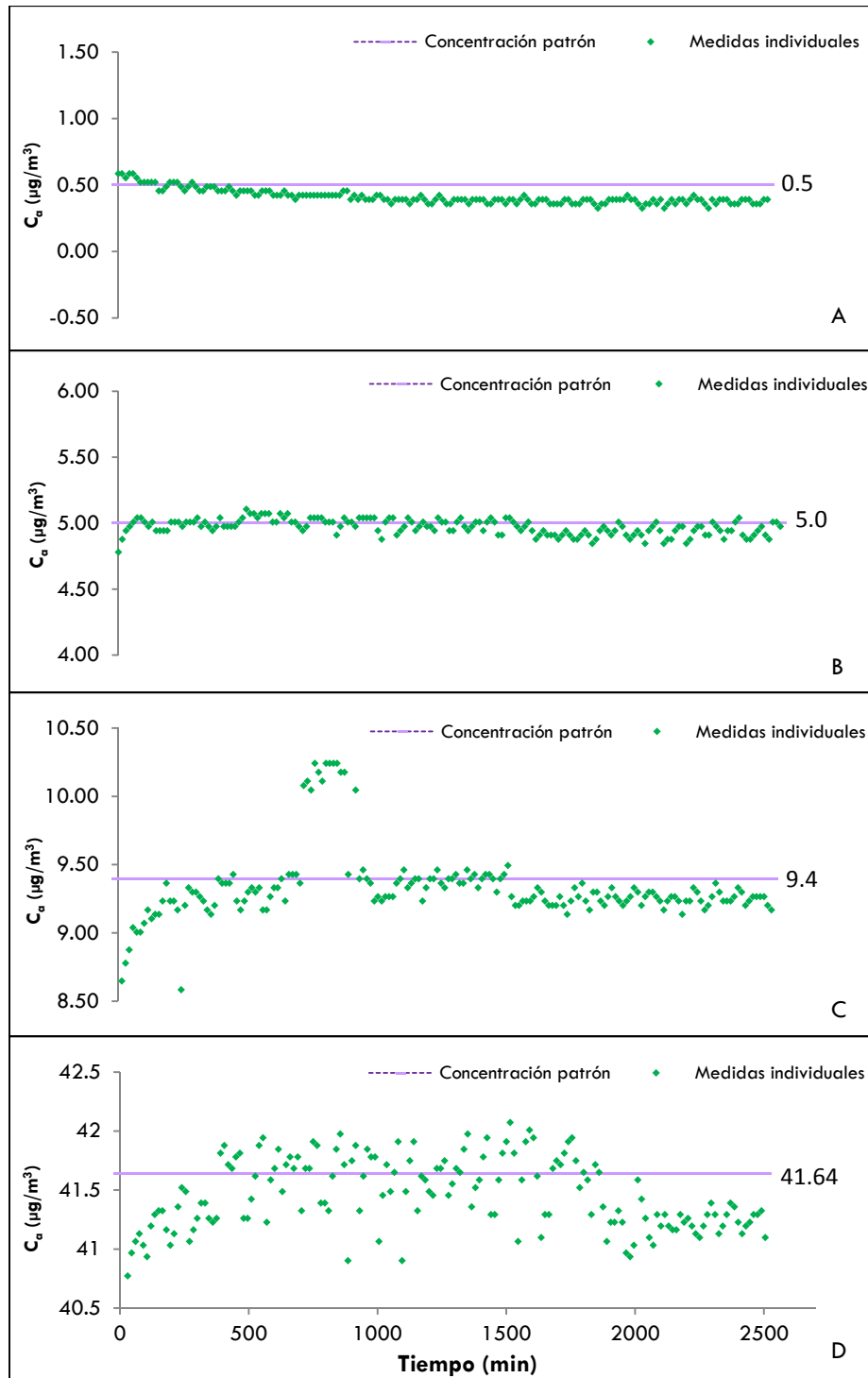
Como se observa, ambos analizadores presentan derivas elevadas a la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pero cumplen uno de los criterios propuesto en dicha concentración. El Analizador II tiene para la concentración próxima a  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  una deriva mayor a la permitida, por lo que se recomienda que sea revisado para corregir la causa de esta anomalía. Para el resto de concentraciones, las derivas son aceptables e incluso algunas muy pequeñas, pudiendo ser atribuibles a la propia incertidumbre de las lecturas.

### V.2.3.7.2 Evolución cronológica de las medidas durante 40-45 horas

Se ha considerado útil estudiar la deriva que sufren los cromatógrafos durante las primeras 40-45 horas de medidas para las concentraciones de la décima parte del valor límite, el valor límite, el doble del valor límite y rango.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.2.3.7.2.1 para el Analizador I.





**Figura V.2.3.7.2.1 – Evolución de las lecturas durante 44 horas para el Analizador I.**

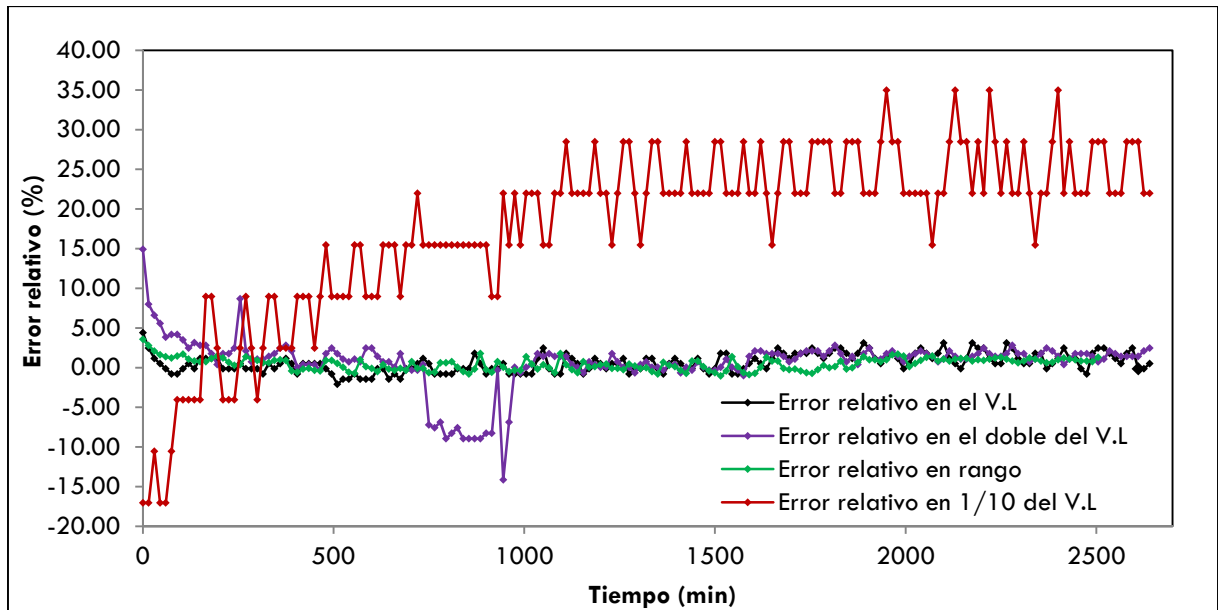
**A: Deriva en la décima parte del valor límite. B: Deriva en el valor límite.**

**C: Deriva en el doble del valor límite. D: Deriva en el rango.**

En las Figuras B, C y D se observa que durante la primeras horas la tendencia de las lecturas es a incrementar significativamente. Sin embargo, al continuar con el ensayo durante más tiempo, se aprecia como las lecturas no continúan aumentando al mismo ritmo sino que llegan a estabilizarse. Si solo se realizara el ensayo durante esas primeras horas, la deriva extrapolada en el tiempo sería muy grande y no real. De ahí la importancia de evaluar la deriva en continuo.

Además, se observa una ligera tendencia decreciente para la concentración próxima a  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  que da lugar a una deriva comprendida entre el 18 y el 27%, como se aprecia en las Tablas V.2.3.7.1.1 y V.2.3.7.1.2. Para la concentración próxima a  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , se observan ciertas medidas individuales que superan la deriva permitida ( $<|5\%|$ ); estas medidas han sido consideradas anómalas y de carácter puntual, atribuibles, por ejemplo, a problemas con los controladores de caudal del sistema de atmósferas controladas o al aporte de aire cero o un efecto memoria operativo esporádico.

A continuación se muestran los errores relativos (%) de cada una de las medidas individuales mostradas en la Figura V.2.3.7.2.1. Se observa cómo los mayores errores para el Analizador I se obtienen en el valor de la décima parte del valor límite, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos en la prueba de la Exactitud de las medidas. Así mismo, el error relativo puede ser debido más bien a un problema de acondicionamiento del sistema de medida que a un problema de deriva, dado que las concentraciones se mantienen estables una vez alcanzada la concentración de equilibrio. En el resto de concentraciones no hay diferencias significativas.

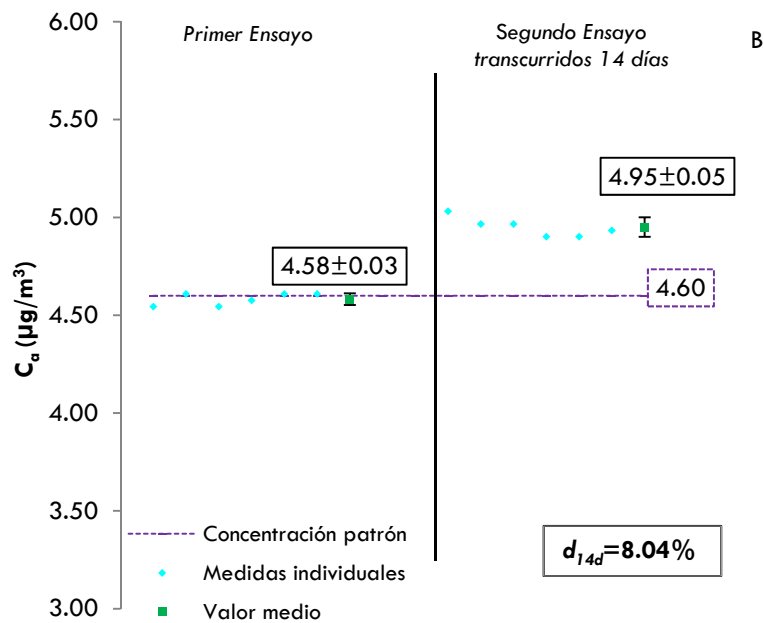
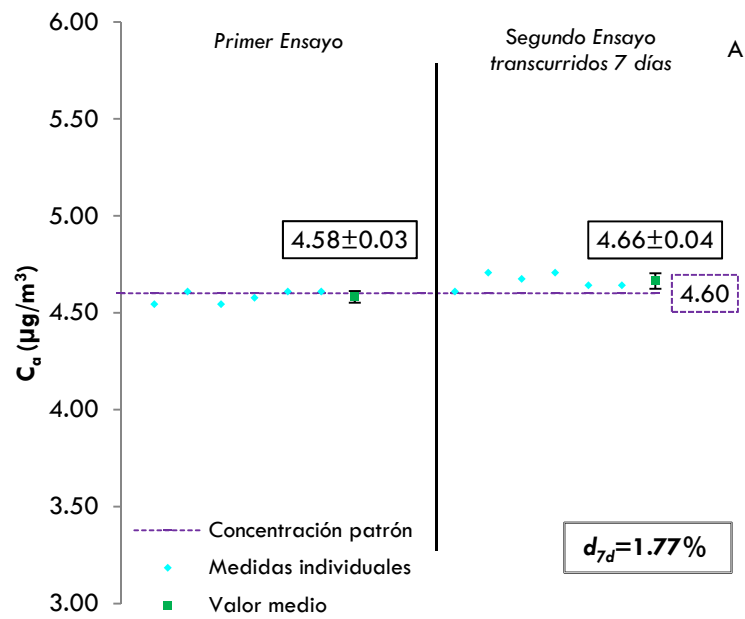


**Figura V.2.3.7.2.2 – Error relativo (%) de las medidas individuales del Analizador I recogidas durante 44 horas para las concentraciones de la décima parte del valor límite, el valor límite, el doble del valor límite y rango.**

Por problemas logísticos no se pudieron llevar a cabo los ensayos con el Analizador II.

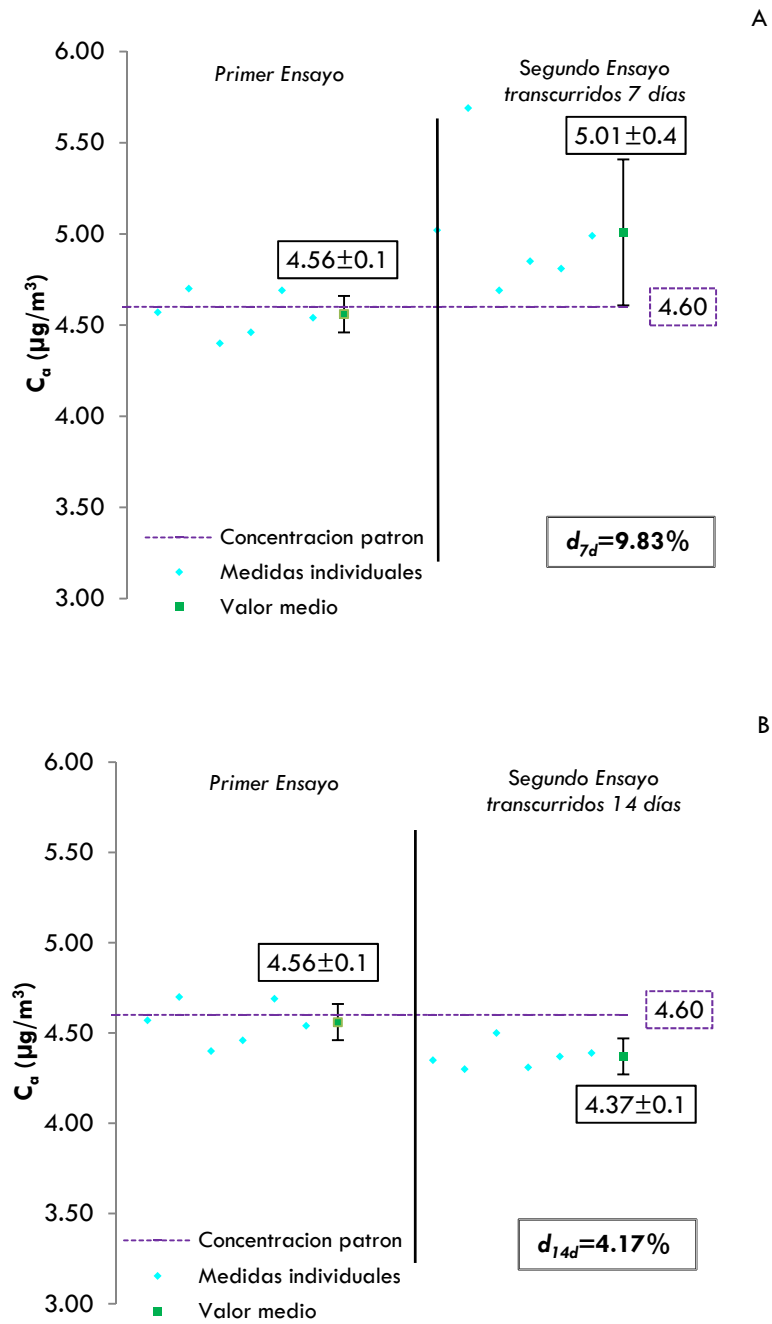
### V.2.3.7.3 Deriva a largo plazo en laboratorio (siete y catorce días)

Se ha estimado de interés llevar a cabo el seguimiento en el laboratorio de la deriva a siete y catorce días con el fin de conocer su evolución en un periodo superior a 24 horas y poderlo comparar con las pruebas de campo. El procedimiento operativo es similar al descrito en el apartado V.2.3.3, pero utilizando aire contaminado con benceno a  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y anotando 6 medidas consecutivas. Los resultados obtenidos se recogen en las Figuras V.2.3.7.3.1 y V.2.3.7.3.2.



**Figuras V.2.3.7.3.1 – Concentraciones individuales y medias del Analizador I para el valor límite. A) Deriva en laboratorio a los 7 días,  $d_{7d}$ . B) Deriva en laboratorio a los 14 días,  $d_{14d}$ .**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**



**Figuras V.2.3.7.3.2 – Concentraciones individuales y medias del Analizador II para el valor límite. A) Deriva en laboratorio a los 7 días,  $d_{7d}$ . B) Deriva en laboratorio a los 14 días,  $d_{14d}$ .**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

En el caso del Analizador I tanto la deriva a los 7 días como la deriva a los 14 días tienen signo negativo, es decir, el equipo tiene una tendencia creciente continua durante 14 días, dando lugar a errores del 8%. Para el Analizador II la deriva a los 7 días también es creciente; sin embargo, el signo de la deriva a los 14 días es positivo, esto es, las lecturas disminuyen con el tiempo. Por lo tanto, para la concentración en el valor límite no se puede definir una tendencia única. En este sentido, Locoge *et al.* (2010) encontraron que para un equipo similar al evaluado en este Trabajo, la deriva para la concentración del valor límite fue variable y no tuvo una tendencia definida.

Estos datos se compararán con los obtenidos en la prueba de la Deriva a largo plazo en campo.

¿Qué puede causar una disminución de las lecturas con el tiempo? Uno de los motivos más importantes es la suciedad depositada en la lámpara del detector PID. Como se citó anteriormente, el PID es un sistema óptico. Para que se ionicen los compuestos y el sensor produzca una señal, la energía que emite la lámpara del PID debe ser la idónea. A medida que la superficie de la lámpara se ensucia, la radiación emitida se reduce, es decir, conforme la lámpara se ensucia, la respuesta del PID decrece [Driscoll, 1977; Peng, 2007].

¿Y qué puede causar un aumento de las lecturas con el tiempo? Cuando se introducen grandes cantidades de sustancias al equipo los electrodos metálicos del detector pueden contaminarse. La radiación UV causa la liberación de electrones libres, debido a lo anterior, que dan lugar en una línea de fondo inestable y un ruido elevado. Se puede detectar este problema cuando las lecturas del cero son significativamente positivas. Las sustancias que más tienden a depositarse en las superficies por donde pasan son los vapores con alto punto de ebullición y los de menor presión de vapor [Peng, 2007; Detcon, 2010].

Finalmente, a la vista de los resultados obtenidos en este estudio, sería interesante que la deriva en laboratorio se haga en continuo durante catorce días, intervalo de mantenimiento que la Norma establece para los ensayos de campo (apartado V.3) para al menos la concentración del valor límite y cada catorce días,

como en este último apartado V.2.3.6.3, para el resto de concentraciones de interés. Como contrapartida la prueba requeriría grandes volúmenes de gas con el consiguiente coste económico asociado.

#### **V.2.3.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013**

En el Proyecto de Norma no está claro si el segundo ensayo de la prueba debe realizarse a las 24 horas, tal y como se ha llevado a cabo según la Norma, o a las 12 horas. En el apartado 8.4.3 del prEN y en la definición 3.32 de Deriva a corto plazo se indica que esta prueba debe ser ensayada a las 12 horas. Sin embargo, en la ecuación número 1 y en la Tabla 1 indica 24 horas.

Por otra parte, mantiene que el ensayo se realice a la concentración de rango, pero modifica la ecuación para calcular la Deriva a corto plazo como sigue:

$$d_{24} = \left| \bar{C}_{a_0} - \bar{C}_{a_{24}} \right| \quad (\text{ec. V.2.3.8.1})$$

Por último, el criterio de aceptación para la concentración de rango indicado en el Proyecto de Norma es:  $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , por tanto, prácticamente similar al  $< |5\%|$  establecido en la Norma vigente.

## V.2.4 REPETIBILIDAD

### V.2.4.1 Definición y ecuaciones

La Norma define la Repetibilidad de una serie de medidas como el “grado de concordancia entre los resultados de medidas sucesivas del mismo mensurando, llevadas a cabo en las mismas condiciones de medida, denominadas condiciones de repetibilidad de laboratorio e incluyen el mismo procedimiento de medida, el mismo operador, el mismo analizador usado en las mismas condiciones, la misma localización y repetición en un corto período de tiempo”.

La Repetibilidad ( $r_i$ ) se expresa analíticamente mediante la siguiente ecuación:

$$r_i = t_{n-1;0.05} \cdot \sigma(c) \quad (\text{ec. V.2.4.1.1})$$

donde  $t_{n-1;0.05}$  es el factor  $t$  de Student de dos colas en un nivel de confianza de 0.05, con  $n-1$  grados de libertad (para  $n=10$ ,  $t_{n-1;0.05}$  es 2.262) y  $\sigma(c)$  es la desviación típica de repetibilidad en el nivel  $c$  del mensurando, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y se calcula mediante.

$$\sigma(c) = \sqrt{\frac{\sum (C_{a_i} - \bar{C}_{a_i})^2}{n-1}} \quad (\text{ec. V.2.4.1.2})$$

donde  $\bar{C}_{a_i}$  es el valor medio de las concentraciones  $C_{a_i}$  en el nivel  $c$  del mensurado ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y  $n$  es el número de medidas individuales.

Según la Norma, la incertidumbre típica debida a la Repetibilidad es el valor de  $\sigma(c)$ , tal y como se verá en el apartado V.4.2.1.

La Repetibilidad se expresa como un valor con un nivel de confianza del 95% y debe ser definida, a juicio de la redactora de este Trabajo, como el valor por debajo



del cual, con una probabilidad del 95%, se espera que estén todas las diferencias (en valor absoluto) de las concentraciones leídas de un mismo mensurando.

Las concentraciones de ensayo según la Norma son la décima parte del valor límite y el valor límite. Para esta última concentración ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), la Norma indica que se debe utilizar el Valor de ensayo, explicado en el apartado V.1.2, para compararlo con el criterio de aceptación. Dado que en este caso, la incertidumbre típica debida a la repetibilidad es la desviación estándar, el valor de ensayo coincide con el coeficiente de variación:

$$\text{Valor de ensayo} = \frac{\sigma}{C_a} 100 \quad (\text{ec. V.2.4.1.3})$$

#### **V.2.4.3 Procedimiento operativo**

Como se deduce de lo anterior, el ensayo consiste en introducir al analizador una concentración constante de benceno correspondiente a la décima parte del valor límite,  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y anotar 10 medidas individuales sucesivas. Esta operación se repite con una concentración de benceno en aire próxima al valor límite,  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### **V.2.4.4 Criterios de aceptabilidad**

El Valor de ensayo (ec. V.2.4.1.3) debe ser  $< |5| \%$  para las lecturas en el nivel del valor límite y el valor máximo permitido para la Repetibilidad de la décima parte del valor límite debe ser  $< |0.3| \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### **V.2.4.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad**

En la Tabla V.2.4.5.1 se recogen los resultados obtenidos para los Analizadores I y II. Los parámetros utilizados corresponden a los de las ecuaciones V.2.4.1.1, V.2.4.1.2 y V.2.4.1.3.

**Tabla V.2.4.5.1 – Resultados del ensayo de Repetibilidad según la Norma para los Analizadores I y II.**

	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{a_i}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_{a_i}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\sigma_{(c)}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$r_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valor de ensayo (%)	Criterios de aceptación
<b>Analizador I</b>	0.54	0.54	0.54	0.03	0.08	No necesario	$r_{0.5} \leq  0.3  \mu\text{g}/\text{m}^3$
		0.57					
		0.57					
		0.57					
		0.50					
		0.57					
		0.50					
		0.57					
		0.50					
		0.50					
<b>Analizador I</b>	5.37	5.49	5.41	0.07	0.16	1.29	$r_{LV} <  5 \%$
		5.35					
		5.49					
		5.35					
		5.49					
		5.35					
		5.49					
		5.35					
		5.39					
		5.35					
<b>Analizador II</b>	0.50	0.47	0.48	0.01	0.02	No necesario	$r_{0.5} \leq  0.3  \mu\text{g}/\text{m}^3$
		0.46					
		0.48					
		0.48					
		0.47					
		0.49					
		0.49					
		0.48					
		0.48					
		0.46					
<b>Analizador II</b>	4.6	4.59	4.53	0.13	0.29	2.84	$r_{LV} <  5 \%$
		4.57					
		4.67					
		4.45					
		4.56					
		4.26					
		4.59					
		4.45					
		4.44					
		4.69					

Como se observa en la Tabla V.2.4.5.1, los **Analizadores I y II cumplen con los criterios establecidos para esta característica de funcionamiento.**

#### V.2.4.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Dado que este ensayo determina la precisión de los equipos, se estima conveniente **cambiar la denominación de la prueba por “Precisión de los**

**analizadores**”, independientemente del parámetro estadístico que se utilice para su determinación. Además, debe **ser la primera característica de funcionamiento a evaluar** después de la calibración del equipo, ya que todas las demás pruebas están condicionadas por esta última. Esto es: en el resto de pruebas, que determinan la influencia de cualquier parámetro en la respuesta de los analizadores, los criterios de aceptabilidad no pueden ser más restrictivos que los asignados en la prueba de la Repetibilidad para las mismas concentraciones utilizadas en este ensayo.

El procedimiento operativo del ensayo se considera adecuado, aunque se puede mejorar tal y como también indica el Proyecto de Norma que propone **aumentar el número de medidas registradas** para cada concentración ensayada hasta 11 y eliminar la primera medida anotada. De esta forma se asegura la calidad de los datos. En este Trabajo se ha esperado a que las medidas se estabilizaran antes de comenzar el registro de las lecturas.

Se recomienda evaluar el comportamiento de los analizadores en el **doblo del valor límite ( $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )**, además de las dos concentraciones establecidas por la Norma, para cubrir el rango de concentraciones habituales en el aire ambiente. Aunque no se propone como mejora de la Norma, en este Trabajo se ensaya también la concentración de rango para estudiar a fondo esta característica de funcionamiento.

Por otro lado, para determinar la precisión de las medidas en los equipos analíticos es habitual utilizar como parámetros estadísticos la desviación típica y el coeficiente de variación, y no el parámetro de repetibilidad utilizado por la Norma (resultante de multiplicar la desviación típica por la  $t$  de Student, ec. V.2.4.1.1), sobre todo cuando el número de muestras es suficientemente representativo, como es este caso. (El Proyecto de Norma emplea la desviación estándar y prescinde de la  $t$  de Student). En definitiva, **se propone que se utilice la desviación típica para la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y el coeficiente de variación para las concentraciones del valor límite y el doble del mismo.**

En consecuencia, para la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  se estima conveniente disminuir el **criterio de aceptación** de la Norma (Repetibilidad  $\leq 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a  $\leq 0.2$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ , dado que la tecnología actual de los analizadores automáticos de BTX permite obtener precisiones tan altas como  $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que es la media de las  $\sigma_{(c)}$  de ambos analizadores. Los errores relativos aceptados por la Norma para esta concentración, podrían ser de hasta el  $|\pm 60|\%$  y, puesto que dicha concentración puede ser un valor usual en aire ambiente, se considera importante que los equipos de medida tengan mayor precisión a dicho nivel. Para la concentración del valor límite y para el doble del valor límite se mantiene como criterio de aceptación que el coeficiente de variación sea  $<|\pm 5|\%$ .

Por último, cabe mencionar que cuando la concentración patrón empleada para realizar este ensayo se genera mediante dilución dinámica, como aquí sucede, la desviación típica de las concentraciones distintas de cero lleva asociada intrínsecamente dos componentes de variabilidad (ecuación V.2.4.6.1): una de ellas debida al proceso de medida del analizador,  $\sigma_{(c)}$ , que es la que se pretende determinar con este ensayo, y otra como consecuencia de la variabilidad del patrón generado,  $r(C_p)$ , debida, a su vez, a las fluctuaciones en los caudales del aire cero y de benceno, y que debe ser discriminada de la anterior.

$$\left( \begin{array}{l} \text{Variabilidad} \\ \text{de las lecturas} \end{array} \right)^2 = \left( \begin{array}{l} \text{Variabilidad} \\ \text{del cromatógrafo} \end{array} \right)^2 + \left( \begin{array}{l} \text{Variabilidad} \\ \text{de la concentración patrón} \end{array} \right)^2 \quad (\text{ec. V.2.4.6.1})$$

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

#### **V.2.4.7 Resultados de los ensayos propuestos**

##### **V.2.4.7.1 Precisión de las lecturas de benceno al doble del valor límite y a la concentración de rango**

En la Tabla V.2.4.7.1.1 se recogen los resultados obtenidos para los Analizadores I y II a una concentración próxima al doble del valor límite. Los parámetros utilizados corresponden de nuevo a los de las ecuaciones V.2.4.1.1, V.2.4.1.2 y V.2.4.1.3.

**Tabla V.2.4.7.1.1 – Resultados del ensayo de Precisión propuesto para el doble del V.L.**

	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{a_i}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_{a_i}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\sigma_{(c)}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Coefficiente de variación (%)	Criterio de aceptación
<b>Analizador I</b>	9.21	8.89	9.05	0.11	1.20	< 5 %
		9.13				
		9.13				
		8.92				
		9.06				
		8.92				
		9.17				
		9.10				
		9.17				
8.99						
<b>Analizador II</b>	9.45	9.45	9.35	0.38	4.08	< 5 %
		9.40				
		9.50				
		9.25				
		9.57				
		8.36				
		9.71				
		9.21				
		9.47				
9.62						

Ambos analizadores verifican el criterio de aceptabilidad para la concentración propuesta, tal y como se observa en la Tabla V.2.4.7.1.1, aunque el coeficiente de variación del Analizador II está próximo al máximo permitido por la Norma.

A continuación se recogen los resultados obtenidos para los Analizadores I y II ensayados a la concentración de rango, Tabla V.2.4.7.1.2.

**Tabla V.2.4.7.1.2 – Resultados del ensayo de Precisión propuesto para la concentración de rango.**

	Concentración patrón ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{a_i}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_{a_i}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\sigma_{(c)}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Coefficiente de variación (%)	Criterio de aceptación
<b>Analizador I</b>	39.51	40.15	39.50	0.40	1.02	< 5 %
		40.01				
		39.49				
		39.60				
		39.53				
		38.69				
		39.42				
		39.25				
		39.32				
		39.56				
<b>Analizador II</b>	39.65	40.02	39.63	0.36	0.92	< 5 %
		40.00				
		39.51				
		39.72				
		39.60				
		38.78				
		39.58				
		39.57				
		40.00				
39.51						

Como se observa en la Tabla V.2.4.7.1.2 ambos analizadores verifican el criterio de aceptabilidad para la concentración de rango con valores del mismo orden.

Para determinar la precisión de los analizadores a todas las concentraciones ensayadas es necesario transformar las desviaciones estándar de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en valores relativos mediante sus coeficientes de variación, Tabla V.2.4.7.1.3.

**Tabla V.2.4.7.1.3 – Valores relativos de Precisión para los Analizadores I y II.**

<b>Analizador I</b>				
<b>Concentración de ensayo</b>	<b>1/10 VL</b>	<b>VL</b>	<b>2 VL</b>	<b>Rango</b>
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	5.56	1.29	1.20	1.02
<b>Analizador II</b>				
<b>Concentración de ensayo</b>	<b>1/10 VL</b>	<b>VL</b>	<b>2 VL</b>	<b>Rango</b>
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2.08	2.84	4.08	0.92

VL: Valor límite.

Se comprueba que la Precisión de los dos equipos no es proporcional para todas las concentraciones ensayadas. En el caso del Analizador I, como cabría esperar, se presenta una tendencia decreciente de la misma con el aumento de concentración, siendo máxima para la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sin embargo, el Analizador II no se comporta de la misma manera. Para las concentraciones de 5 y  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  la Precisión del Analizador II es mayor que la del Analizador I a la concentración de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### V.2.4.7.2 Cálculo de la variabilidad de los patrones

Para conocer la variabilidad<sup>2</sup> 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 generadas, y que es la determinada por la ecuación V.2.4.7.2.1:

$$C_p = \frac{C_{bot} \cdot q_b}{Q_{ac} + q_b} \quad (\text{ec. V.2.4.7.2.1})$$

donde  $C_p$  es la concentración patrón del gas contaminante generado en la mezcla,  $C_{bot}$  y  $q_b$  son la concentración y el caudal del gas de la botella, respectivamente, y  $Q_{ac}$  es el caudal de aire cero generado en la instalación.

<sup>2</sup> La variabilidad de las concentraciones pretende conocer el grado de estabilidad de las medidas. No se debe confundir con la incertidumbre combinada de las mismas (dado que no se tienen en cuenta las contribuciones de la exactitud de las variables) aunque el método de cálculo sea el mismo.

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. Para su cálculo se sigue el método para calcular la incertidumbre típica combinada de la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM, Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) [CEM, 1998]. Así pues, la variabilidad de las concentraciones patrón de benceno viene definida por la expresión V.2.4.7.2.2, obtenida a partir de las derivadas parciales de la ecuación V.2.4.7.2.1 con respecto a los caudales de aire cero,  $Q_{ac}$ , y de botella,  $q_b$ .

$$r(C_p) = \sqrt{u^2(q_b) \left[ \frac{Q_{ac} \cdot C_{bot}}{(Q_{ac} + q_b)^2} \right]^2 + u^2(Q_{ac}) \left[ \frac{q_b \cdot C_{bot}}{(Q_{ac} + q_b)^2} \right]^2} \quad (\text{ec. V.2.4.7.2.2})$$

Las incertidumbres de ambos flujos,  $u(q_b)$  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 V.2.4.7.2.1.

**Tabla V.2.4.7.2.1 - Incertidumbres de los caudales de aire cero y del procedente de la botella de benceno utilizadas para calcular la variabilidad del patrón de ensayo, en l/min.**

Analizador I		Analizador II	
$u(q_b)$	$u(Q_{ac})$	$u(q_b)$	$u(Q_{ac})$
$2.98 \cdot 10^{-5}$ l/min	$3.12 \cdot 10^{-3}$ l/min	$4.43 \cdot 10^{-5}$ l/min	$2.77 \cdot 10^{-3}$ l/min

A partir de la ecuación V.2.4.7.2.2, y teniendo en cuenta los valores de los siguientes parámetros para el Analizador I:  $C_{bot} = 881.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $Q_{ac} = 21.20$  l/min,  $q_b = 0.130$  l/min y para el Analizador II:  $C_{bot} = 881.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $Q_{ac} = 23.20$  l/min,  $q_b = 0.122$  l/min, se obtiene el cuadrado de la variabilidad de la concentración patrón de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $r^2([5])$ , para los Analizadores I y II siendo  $0.0022$  y  $0.0014 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. A partir de la ecuación V.2.4.6.1, se obtienen las desviaciones



estándar de cada analizador para la concentración de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que se indican en la Tabla V.2.4.7.2.2.

**Tabla V.2.4.7.2.2 - Desviación típica real de los Analizadores I y II para la concentración del valor límite.**

<b>Analizador I</b>	<b>Analizador II</b>
$\sigma_{(c)}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\sigma_{(c)}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
0.068	0.129
<b>Criterio &lt; 5  %</b>	<b>Criterio &lt; 5  %</b>

Comparando las incertidumbres totales, indicadas en la Tabla V.2.4.5.1, con las correspondientes a los patrones se observa que estas últimas son prácticamente despreciables con respecto a aquéllas.

La variabilidad del resto de concentraciones patrón son, en ambos casos, también 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.

#### **V.2.4.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013**

El Proyecto de Norma sustituye la prueba de la Repetibilidad por la prueba de la Desviación estándar de repetibilidad, empleando, por tanto, este estadístico para determinar la precisión de los analizadores. No obstante, mantiene las mismas concentraciones de ensayo y el mismo procedimiento operativo. Las únicas diferencias en el Proyecto de Norma a destacar son:

i) que no se tiene en cuenta el factor  $t$  de Student para obtener el valor de la Repetibilidad, como era de esperar, sino que directamente utiliza la ecuación V.2.4.2.1 para obtener el valor a comparar con el criterio de aceptación;

ii) que el criterio de aceptación para la décima parte del valor límite es  $\leq 0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (cabe mencionar de nuevo, que en este Trabajo se propone la misma modificación, por lo que se estima un cambio coherente);

iii) que se debe realizar un ajuste a la concentración de rango antes de iniciar la prueba. En relación a este punto, el ensayo debe ser llevado a cabo a la concentración de la décima parte del valor límite y al valor límite, como se ha mencionado, no siendo coherente un ajuste a la concentración de rango.

## V.2.5 DEPENDENCIA CON LA PRESION DEL GAS DE MUESTRA

### V.2.5.1 Definición

La Norma no define explícitamente esta prueba. Por otro lado, en la Tabla 1 de la Norma se indica que la característica de funcionamiento a evaluar en este caso es la variación de la presión atmosférica, lo que conceptualmente no responde al título ni a los objetivos de la prueba, ya que lo que se pretende determinar es la **influencia de la presión de entrada de la muestra al analizador en las lecturas de benceno** que, además de la presión atmosférica, depende también de la pérdida de carga de la línea de toma de muestras, como se comentará mas adelante.

### V.2.5.2 Ecuaciones y parámetros

La influencia de la Presión del gas de muestra,  $b_{Pr}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{kPa}$ ) se determina mediante el siguiente coeficiente de sensibilidad:

$$b_{Pr} = \frac{|\bar{C}_{a_{Pr\text{máx}}} - \bar{C}_{a_{Pr\text{mín}}}|}{\Delta P_r} \quad (\text{ec. V.2.5.2.1})$$

donde  $\bar{C}_{a_{Pr\text{máx}}}$  y  $\bar{C}_{a_{Pr\text{mín}}}$  son las concentraciones medias leídas por los analizadores a las presiones máxima ( $P_{r\text{máx}}$ , 110 kPa) y mínima ( $P_{r\text{mín}}$ , 80 kPa), respectivamente, propuestas por la Norma, y  $\Delta P_r$  es la diferencia  $P_{r\text{máx}} - P_{r\text{mín}}$ , esto es 30 kPa.

### V.2.5.3 Criterio de aceptabilidad y modificación del coeficiente de sensibilidad

La Norma plantea y omite aspectos que deben ser objeto de comentarios y propuestas, algunos de ellos se exponen en este apartado al resultar necesarios para evaluar el comportamiento de los analizadores.

- El máximo valor de aceptabilidad permitido para el coeficiente de sensibilidad [ec. V.2.5.2.1, cuyas unidades son  $\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$ ], es  $\pm 1\%/\text{kPa}$  para la

concentración de rango. En primer lugar, se observa que el parámetro y el criterio anterior son dimensionalmente diferentes y, por consiguiente, no son comparables. Por otro lado, la Norma indica que se realice la prueba a la concentración del valor límite, como se cita en el siguiente apartado V.2.5.4, y, sin embargo, establece el criterio de aceptación para la concentración de rango. Dado que la incertidumbre expandida se determina para el valor límite, se propone que la prueba se realice a este valor.

- La Norma no define ni establece condiciones de referencia para la presión ni para la temperatura que sirvan de contraste para evaluar el comportamiento de los analizadores e interpretar los resultados, por lo que se hace necesario proponer operar a  $101.3 \pm 2$  kPa y  $20 \pm 2$  °C, respectivamente. Estas condiciones de referencia son importantes cuando el criterio de aceptación viene dado como un porcentaje de variación en relación a una concentración de referencia. Los valores de presión y temperatura propuestos son los habituales en el ámbito de la contaminación atmosférica y son coincidentes con los utilizados en el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, que establece los valores límites de los contaminantes atmosféricos, entre ellos el del benceno.

Las propuestas anteriores permiten definir los dos coeficientes de sensibilidad siguientes:

$$b_{Pr\acute{m}ax} = \frac{\bar{C}_{a_{Pr\acute{m}ax}} - \bar{C}_{a_{Prref}}}{\bar{C}_{a_{Prref}} \cdot |P_{r\acute{m}ax} - P_{rref}|} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.5.3.1})$$

$$b_{Pr\grave{m}in} = \frac{|\bar{C}_{a_{Pr\grave{m}in}} - \bar{C}_{a_{Prref}}|}{\bar{C}_{a_{Prref}} \cdot |P_{rref} - P_{r\grave{m}in}|} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.5.3.2})$$

Así, los coeficientes y el criterio de aceptabilidad son dimensionalmente iguales, lo que posibilita su comparación y, por otro lado, los nuevos coeficientes permiten determinar las desviaciones de la concentración al aumentar o disminuir la presión respecto a la de referencia.

La idoneidad del criterio de aceptabilidad se discutirá al evaluar los resultados.

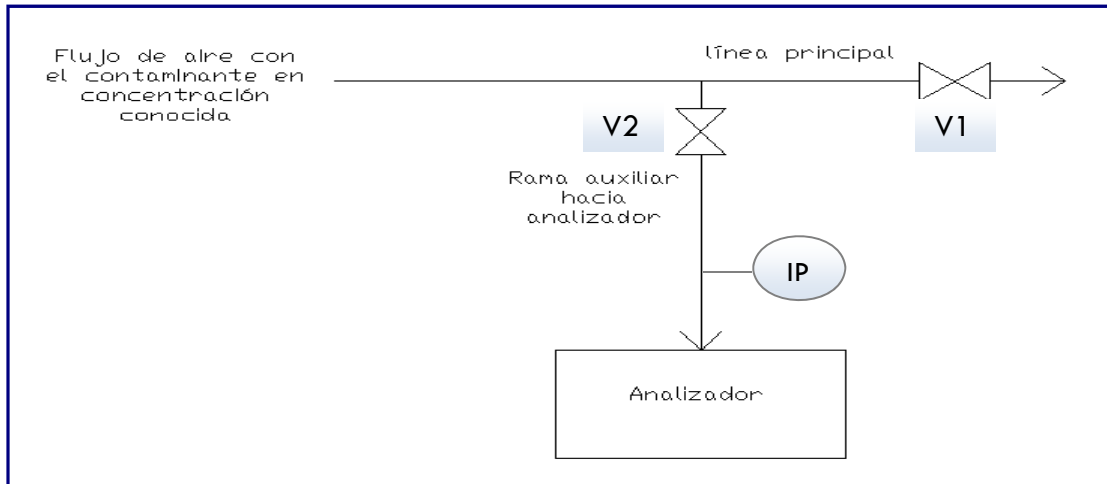
#### **V.2.5.4 Procedimiento operativo**

Las nuevas propuestas necesitan introducir cambios operativos, recomendándose los siguientes:

1. En todos los casos la temperatura se mantiene a  $20 \pm 2$  °C.
2. La concentración de ensayo utilizada es próxima al valor límite, manteniéndose constante en cada grupo de pruebas.
3. A la presión de referencia o normal ( $101.3 \pm 0.2$  kPa) se toman cuatro medidas individuales para una concentración patrón de benceno próxima al valor límite. Este punto es obviado por la Norma.
4. A continuación, se disminuye la presión absoluta de la línea de muestreo a 80 kPa -depresión-, que corresponde a 21 kPa por debajo de la presión atmosférica normal. Se registran cuatro medidas individuales y se calcula su media aritmética.
5. Se aumenta la presión absoluta de la línea de muestreo a 110 kPa -sobrepresión-, que corresponde a 9 kPa, aproximadamente, por encima de la presión normal. Se anotan cuatro medidas individuales y se calcula la media aritmética de las mismas.

Con las concentraciones obtenidas a las diferentes presiones utilizadas se calculan los coeficientes de sensibilidad a la Presión del gas de muestra mediante las ecuaciones V.2.5.3.1 y V.2.5.3.2.

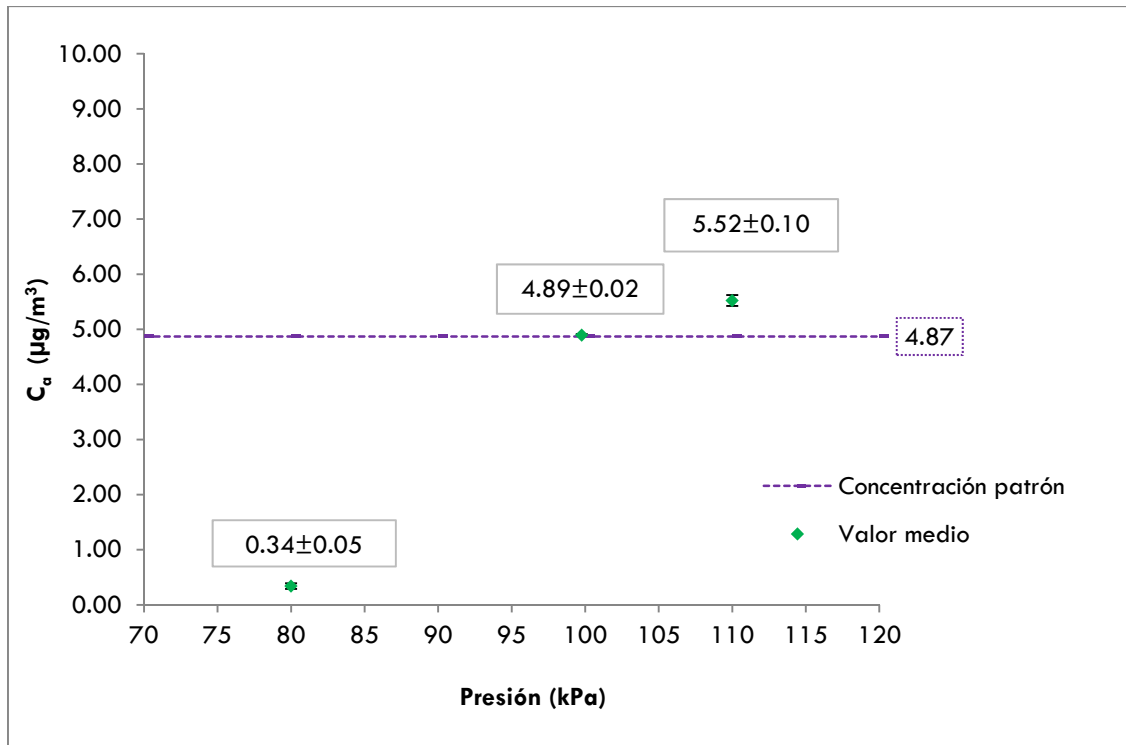
La sobrepresión en la rama que va hacia el analizador se obtiene operando sobre la válvula de regulación número 1 (V1) de la línea principal, Figura V.2.5.4.1, esto es, a mayor cierre mayor presión en la rama de entrada al analizador. La depresión se obtiene mediante otra válvula de regulación, válvula número 2 (V2) situada en la línea de alimentación del analizador. A mayor cierre de V2, mayor pérdida de carga generada llegando el aire a menor presión a la entrada del analizador de benceno. Debe tenerse en cuenta que los analizadores tienen un sistema cilindro-pistón que aspira la muestra de aire.



**Figura V.2.5.4.1 - Esquema del dispositivo experimental y de las válvulas utilizadas para variar la presión de la muestra. IP: Indicador de presión.V: Válvula.**

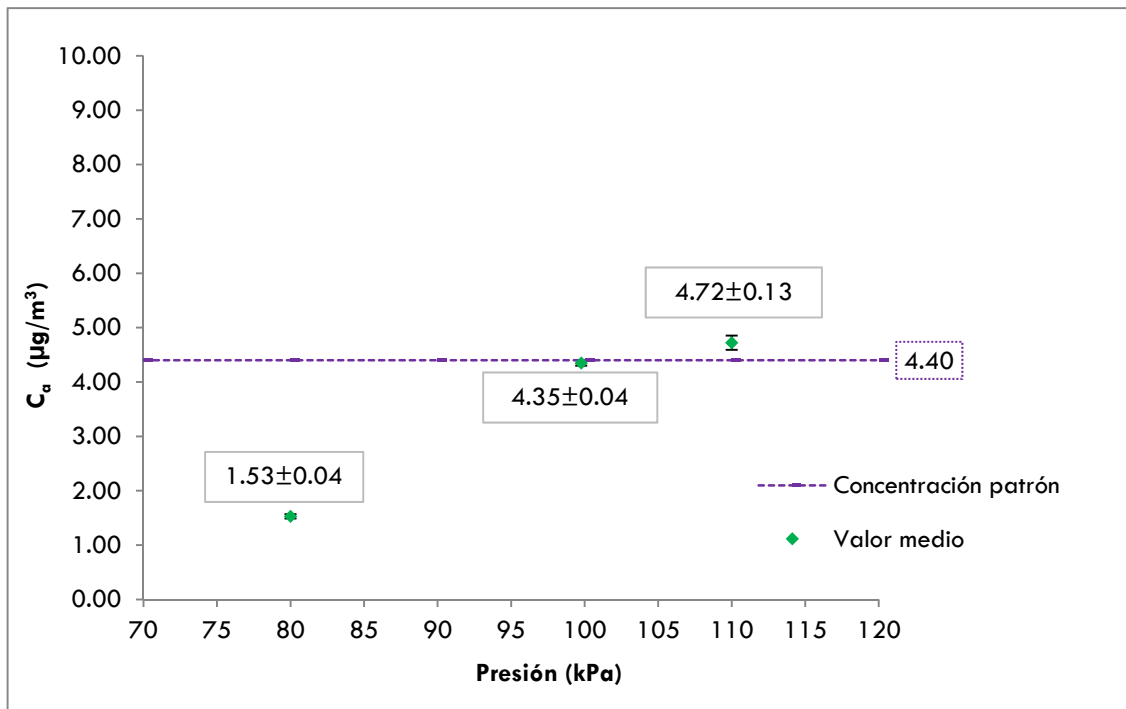
### V.2.5.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad

En las Figuras V.2.5.5.1 y V.2.5.5.2 se representan los resultados obtenidos tras someter a los Analizadores I y II, respectivamente, al procedimiento descrito. En ambos casos, la línea discontinua indica la concentración patrón de benceno que permanece constante durante el ensayo.



**Figura V.2.5.5.1 – Concentraciones medias de benceno en aire del Analizador I a 80, 101.3 y 110 kPa. Concentración patrón (línea horizontal discontinua): 4.87 µg/m³.**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales. Las barras de error indican la desviación estándar de las medidas.**



**Figura V.2.5.5.2 – Concentraciones medias de benceno en aire del Analizador II a 80, 101.3 y 110 kPa. Concentración patrón (línea horizontal discontinua): 4.40 µg/m³.**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales. Las barras de error indican la desviación estándar de las medidas.**

En la Tabla V.2.5.5.1 se indican los valores medios de las concentraciones de benceno leídas a las diferentes presiones absolutas ensayadas y los correspondientes coeficientes de sensibilidad de ambos analizadores.

**Tabla V.2.5.5.1 – Coeficiente de sensibilidad de la Presión del gas de muestra para el Analizador I y el Analizador II.**

	ANALIZADOR I			ANALIZADOR II		
	$P_{ref}$	$P_{min}$	$P_{max}$	$P_{ref}$	$P_{min}$	$P_{max}$
Presión laboratorio (kPa)	100.65	100.96	100.65	100.37	100.34	100.36
Presión PI (kPa)	0.70	-21.00	9.50	0.93	-20.35	9.83
Presión absoluta muestra (kPa)	101.35	79.96	110.15	101.3	79.99	110.19
$C_p$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4.87	4.87	4.87	4.40	4.40	4.40
$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	4.89 (0.02)	0.34 (0.05)	5.52 (0.10)	4.35 (0.04)	1.53 (0.04)	4.72 (0.13)
$b_{P_{max}}$ , (%/kPa) (Ec V.2.5.3.1)			<b>1.48</b>			<b>0.98</b>
$b_{P_{min}}$ , (%/kPa) (Ec V.2.5.3.2)		<b>4.37</b>			<b>3.05</b>	
Criterio de aceptación (%/kPa)	No establecido por la Norma					

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Como se observa en las Figuras V.2.5.5.1 y V.2.5.5.2 y en la Tabla V.2.5.5.1, en la prueba efectuada a la presión mínima (80 kPa) se aprecian descensos del 93 y 65% de las concentraciones medidas por los Analizadores I y II, respectivamente, con relación a los obtenidos a la presión de referencia, lo que resulta anómalo e inaceptable. Por el contrario, a la presión máxima (110 kPa), se observan incrementos de la concentración del 12.9 y 8.5% en los Analizadores I y II, respectivamente, respecto a las correspondientes a la presión de referencia.

Dado que la Norma establece que el criterio de aceptabilidad se aplique a la concentración de rango (es decir, entre 35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y no para el valor límite, no se puede evaluar si los analizadores verifican este ensayo. No obstante, si para el valor límite se utiliza también dicho criterio, esto es  $\pm 1\%/kPa$ , **ninguno de los dos analizadores evaluados lo verifica.**



### V.2.5.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.

Antes de analizar los resultados de las concentraciones de los analizadores con respecto a la presión de entrada de las muestras en dichos equipos, expuestos en el apartado anterior, conviene reiterar resumidamente las modificaciones y propuestas que han sido necesarias introducir para llevar a cabo las pruebas de la Norma:

- Para disponer de una concentración de referencia, se ha propuesto determinarla a la presión normal ( $101.3 \pm 0.2$  kPa). De esta manera se puede observar mejor las respuestas de los equipos a presiones mayores y menores a la citada referencia.
- El coeficiente de sensibilidad a la presión de entrada (ec. V.2.5.2.1) se ha desdoblado en dos (ec. V.2.5.3.1 y V.2.5.3.2), tomando como valores de contraste la presión normal y la concentración leída a dicha presión.
- Las propuestas anteriores obligan a la modificación del procedimiento operativo, incorporando la medida de la concentración a la presión de referencia, según la secuencia siguiente:

$P_{ref}$	$P_{min}$	$P_{ref}$	$P_{max}$	$P_{ref}$
101.3 kPa	80 kPa	101.3 kPa	110 kPa	101.3 kPa

El objetivo de intercalar medidas a la presión de referencia después de registrar las correspondientes a las presiones mínima y máxima es proporcionar mayor información del comportamiento del analizador, de tal manera que permita detectar posibles desviaciones no reversibles, al menos durante el tiempo en el que se realiza el ensayo, provocadas por los cambios de presión o pequeñas derivas del instrumento a corto plazo. Para el cálculo de los coeficientes se tomará como  $P_{ref}$  el resultado obtenido del primer ensayo a la presión de referencia,  $P_{ref}$ .

- La prueba debe hacerse utilizando el valor límite ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dado que es el nivel de concentración de benceno más habitual y representativo en aire ambiente y por ser la concentración a la que se determina la incertidumbre

expandida. No obstante, se propone también llevar a cabo esta prueba a una concentración comprendida entre el 70-90% del máximo del rango de certificación (es decir, entre 35-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), para poder disponer de más información que permita explicar las causas de las lecturas anómalas que se obtienen en el ensayo.

### **Consideraciones y planteamientos básicos para determinar la influencia de la presión de la muestra a la entrada de los cromatógrafos sobre las lecturas:**

Para tratar de conocer las causas de la influencia de la presión en las medidas, evaluar la idoneidad del valor del coeficiente de sensibilidad establecido por la Norma y proponer nuevas pruebas que permitan profundizar en el conocimiento de la influencia citada, conviene plantear la metodología y principios básicos de la medida de los cromatógrafos evaluados.

1. La **calibración del cromatógrafo**, que es la base de partida para evaluar la respuesta de los equipos, se realiza manteniendo en la entrada de muestra de los equipos la presión y temperatura de referencia ( $101.3 \pm 0.2$  kPa y  $293 \pm 0.2$  K, respectivamente). Con respecto a la presión es necesario disponer en el laboratorio de un barómetro que determine la presión atmosférica actual durante las experiencias y situar en la línea de muestreo, antes de la entrada al analizador, un manómetro con la resolución adecuada (PI), que permita calcular, junto con la presión barométrica, la **presión absoluta de entrada de las muestras al cromatógrafo**.
2. Aunque el modo de operación de los cromatógrafos se ha detallado en el Capítulo IV, conviene reiterar que la toma de muestras en estos equipos se realiza aspirando el aire mediante un **sistema cilindro-pistón, similar a una jeringa, cuyo volumen máximo es 35 cm<sup>3</sup>**. Dado que en cada medida se realizan cinco tomas cíclicas, **la muestra tiene un volumen total,  $V_T$ , de 175 cm<sup>3</sup>**. Los cinco volúmenes de aire pasan por un preconcentrador donde el benceno y otros compuestos orgánicos, si los hubiera, quedan retenidos. Una vez completada la última aspiración, se produce la secuencia analítica que finaliza con la detección de **la masa de benceno  $m$ , originalmente contenida en el volumen  $V_T$** .

**3. Las bases metodológicas de la calibración son las siguientes:**

3.1. Como se citó anteriormente, la cuantificación analítica de estos cromatógrafos está basada en la relación proporcional biunívoca entre la masa de benceno de cada muestra que llega al detector,  $m_x$ , y la respectiva área del pico cromatográfico suministrada por este,  $A_{Cx}$ , obteniéndose la siguiente ecuación:

$$m_x = f(A_{Cx}) \quad (\text{ec. V.2.5.6.1})$$

3.2. La masa de benceno contenida en cada muestra está a su vez relacionada con la concentración del gas de calibración a la entrada del equipo,  $C_x$ , mediante:

$$m_x = C_x \cdot V_T \quad (\text{ec. V.2.5.6.2})$$

donde  $V_T$ , definido anteriormente, es constante. Dado que conviene operar con concentraciones patrón, expresadas como masa ( $\mu\text{g}$ )/volumen ( $\text{m}^3$ ), la calibración debe hacerse utilizando muestras que a la entrada del cromatógrafo estén a la presión y temperatura de referencia. Combinando las ecuaciones V.2.5.6.1 y V.2.5.6.2 se relacionan las áreas con las respectivas concentraciones patrón,  $C_{p_x,ref}$ , coincidentes con  $C_x$ :

$$C_x = (1/V_T) \cdot f(A_{Cx}) \quad (\text{ec. V.2.5.6.3})$$

Una vez que el cromatógrafo dispone de la función de calibración, está preparado para cuantificar las muestras ambientales o preparadas en el laboratorio, utilizando la secuencia siguiente:

$$\text{Muestra } (m_x) \longrightarrow \text{Área } (A_{Cx}) \longrightarrow C_{a_x}$$

siendo  $C_{a_x}$  la concentración analizada (leída o registrada) por el cromatógrafo.

Conviene destacar que a efectos de comparar las concentraciones ambientales o diseñadas en el laboratorio con el valor límite establecido en la legislación, las primeras deben estar referidas a las condiciones de referencia, dado que dicho valor límite está expresado en esas condiciones.

Cuando la presión y temperatura de entrada de las muestras patrón que se han utilizado previamente para calibrar el cromatógrafo son las de referencia, se verifica que:

- Si la muestra entra en el cromatógrafo en las mismas condiciones de referencia, la concentración registrada o leída,  $C_{ax}$ , es la de referencia ( $C_{ax} = C_{p_x,ref}$ ).
- Si la presión o temperatura de la muestra a la entrada ( $Pr_{ent}$  o  $T_{ent}$ ) son diferentes a las de referencia debe efectuarse la corrección siguiente:

$$C_{p_x,ref} = C_{ax} \cdot (Pr_{ref} / Pr_{ent}) \cdot (T_{ent} / T_{ref}) \quad (\text{ec. V.2.5.6.4})$$

O bien en su forma inversa:

$$C_{ax} = C_{p_x,ref} \cdot (Pr_{ent} / Pr_{ref}) \cdot (T_{ref} / T_{ent}) \quad (\text{ec. V.2.5.6.5})$$

Estas ecuaciones se derivan del comportamiento constatado del aire como gas perfecto dentro de los intervalos de presiones y temperaturas ambientales habituales.

Para aclarar lo anterior, se va a utilizar como ejemplo la prueba de la Presión del gas de muestra, suponiendo que en todos los casos las temperaturas de los patrones de calibración y de las muestras a la entrada son las de referencia (293 K):

i) La calibración de los cromatógrafos se realiza introduciendo los patrones en condiciones de referencia, de manera que la presión en el puerto de entrada sea

101.3 kPa. Para cada determinación se utilizan seis patrones o muestras iguales para operar con valores medios estadísticamente representativos.

ii) Tras la calibración, se suministra una muestra de  $5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en condiciones de referencia. Para simplificar, se supone que el valor medio obtenido coincide con el anterior (debe tenerse en cuenta que las lecturas se obtienen de la función de calibración y pueden ser ligeramente diferentes a los patrones introducidos).

iii) Utilizando la misma muestra patrón pero operando con presiones a la entrada de los cromatógrafos de 80 y 110 kPa, respectivamente, y teniendo en cuenta la ecuación V.2.5.6.5, las lecturas deben ser, si no hay otras causas que las afecten, las siguientes:

Para **Pr = 80 kPa**:  $C_a = 5.00 (80 \text{ kPa}/101.3 \text{ kPa}) = \mathbf{3.95 \mu\text{g}/\text{m}^3}$

Para **Pr = 110 kPa**:  $C_a = 5.00 (110 \text{ kPa}/101.3 \text{ kPa}) = \mathbf{5.43 \mu\text{g}/\text{m}^3}$

iv) Para determinar los coeficientes de sensibilidad a la presión se utilizan las ecuaciones V.2.5.3.1 y V.2.5.3.2, obteniéndose los valores siguientes:

Para **Pr = 80 kPa**:  $b_{Pr \text{ min}} = \mathbf{-0.99 \%/kPa}$ .

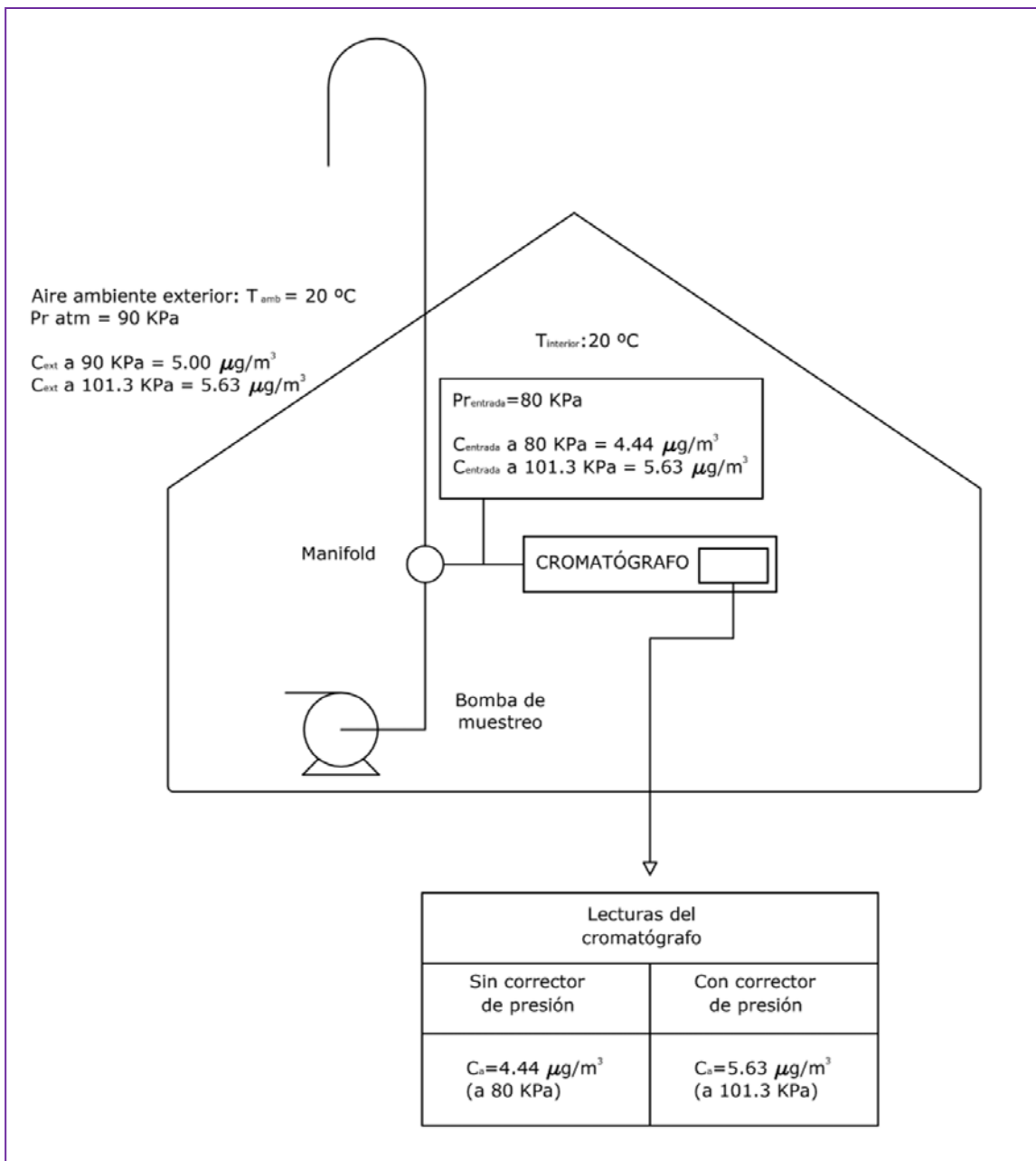
Para **Pr = 110 kPa**:  $b_{Pr \text{ max}} = \mathbf{0.99 \%/kPa}$ .

v) Combinando los coeficientes de sensibilidad con la expresión que relaciona  $C_{a_x}$  y  $C_{p_x,ref}$  (ec. V.2.5.6.5) se deduce que el coeficiente de sensibilidad es constante para cualquier presión en la entrada, cuyo valor es  $\pm 0.99 \%/kPa$ , lo que permite aseverar que:

**Por cada kPa que difiera la presión de entrada respecto a la normal (101.3 kPa), la concentración leída se desvía, aproximadamente, el 1% de su valor de referencia, positiva o negativamente, según si la presión de entrada es mayor o menor que la normal.**

Lo anterior demuestra la importancia de conocer la presión de entrada al cromatógrafo para llevar a cabo la corrección de la lectura proporcionada, según lo anteriormente expuesto. Conviene reiterar que la citada corrección debe efectuarse siempre que la concentración se utilice para determinar la media anual, a efecto de compararla con el valor límite establecido en la legislación actual.

Por tanto, es importante distinguir las concentraciones de interés y las posibles lecturas proporcionadas por los cromatógrafos en función de la presión. Para ello se ha representado en la Figura V.2.5.6.1 cómo una misma concentración puede originar lecturas diferentes en función de la presión y de la aplicación o no de medidas correctoras.



**Figura V.2.5.6.1 - Representación esquemática de un escenario típico del ámbito de la contaminación atmosférica, con relación a la cuantificación de benceno en aire (aunque resulta extensivo a cualquier contaminante atmosférico).**

En la Figura V.2.5.6.1 se parte de una supuesta concentración de benceno en el aire ambiente exterior de  $5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , medida en condiciones actuales (cuya presión atmosférica se supone de  $90 \text{ kPa}$ ). Esta concentración corresponde a  $5.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en condiciones de referencia. Como es sabido la presión atmosférica depende de la altura del lugar (sobre el nivel del mar) y de las condiciones meteorológicas (micro y macro) reinantes.

La presión a la entrada del cromatógrafo depende de la presión atmosférica anterior y de la pérdida de carga de la línea de muestreo, siendo esta última función de las características geométricas de dicha línea (diámetro, longitud, codos, otros accesorios y considerando también la posibilidad de obstrucciones debidas a la entrada de elementos exteriores –hojas u otros sólidos-, pequeños animales, etc.), y del caudal de aspiración de la bomba de muestreo. En este ejemplo se supone que la pérdida de carga citada es de  $10 \text{ kPa}$ , por lo que la presión en la entrada del cromatógrafo es de  $80 \text{ kPa}$ . En estas condiciones la concentración en dicho punto es  $4.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , pero en condiciones de referencia sigue siendo la anteriormente citada, esto es,  $5.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Con relación a las lecturas proporcionada por el cromatógrafo, suponiendo que está calibrado en condiciones de referencia, se pueden presentar los dos casos siguientes: si el equipo tiene corrector de presión, calibrado para transformar la presión de entrada (en este caso  $80 \text{ kPa}$ ) en la de referencia, la concentración proporcionada sería  $5.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Si no dispone de corrector de presión la lectura sería  $4.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Conviene señalar que la desviación de la lectura respecto a la referencia es del 21%.

Cabe destacar que la única concentración que permanece invariable en todos los enclaves evaluados es la que está expresada en condiciones de referencia.

Lo anteriormente expuesto facilita la interpretación de dos aspectos de interés:

1. ¿Es adecuado el criterio de aceptabilidad propuesto por la Norma?
2. ¿Cuáles pueden ser las causas de las lecturas anómalas de los Analizadores I y II?



Con relación al primer aspecto, cabe distinguir dos situaciones:

- Si el cromatógrafo tiene corrector automático de la concentración en función de la presión de entrada, las lecturas de un determinado patrón a diferentes presiones deberían ser las mismas. Si no lo fueran, sería debido a que el corrector no funciona adecuadamente o a distorsiones de la presión que afecten a la toma de muestras. En este caso el valor del criterio es muy elevado dado que para las presiones extremas de la prueba se permitirían desviaciones del 21% para 80 kPa y del 9% para 110 kPa, respecto a la concentración patrón a 101.3 kPa. Asimismo, si el fabricante no incorpora corrector automático de la concentración en función de la presión de entrada, el usuario debe corregirla externamente, dado que de no hacerlo, estaría utilizando datos incorrectos, si lo que se pretende es compararlos con el valor límite. Por consiguiente, dando por supuesta la citada corrección externa, el valor del criterio sería aún de nuevo muy permisivo, dado que permitiría las mismas desviaciones anteriores (21% para 80 kPa y del 9% para 110 kPa, respecto a la concentración patrón a 101.3 kPa).
- Si no hay corrección ni automática ni externa de la concentración en función de la presión de entrada, el criterio de aceptación entonces no es permisivo, dado que, como se ha citado anteriormente, las diferencias osbservadas ya van a causar una variación de 0.99 %/kPa.

De estas dos situaciones, lo adecuado y habitual es que se siempre haya una corrección, ya sea automática -como en los equipos ensayados- o externa. Por consiguiente, el criterio de aceptabilidad es considerado muy elevado, recomendándose que no supere en valor absoluto, 0.3%/kPa, lo que supondría desviaciones de las concentraciones respecto a la de referencia del 6 y 3% a las presiones de 80 y 110 kPa, respectivamente, que serían achacables a algún efecto de la presión derivado de la toma de muestras.

Respecto a la segunda cuestión antes planteada, se expone a continuación un resumen de la Tabla V.2.5.5.1, lo que facilita los planteamientos y discusión de los resultados.

Durante el desarrollo de estas pruebas la presión barométrica en el laboratorio estuvo dentro del rango de 100.4 a 101.0 kPa.

**Analizador I:** Concentración patrón en condiciones de referencia: **4.89  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** .

A 80 kPa: Concentración leída: **0.34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** . Desviación: **93 %**.  $b_{\text{Prmín}} = 4.43\%/kPa$

A 110 kPa: Concentración leída: **5.52  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** . Desviación: **12.9%**.  $b_{\text{Prmáx}} = 1.43\%/kPa$

**Analizador II:** Concentración patrón en condiciones de referencia: **4.35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** .

A 80 kPa: Concentración leída: **1.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** . Desviación: **64.8%**.  $b_{\text{Prmín}} = 3.11\%/kPa$

A 110 kPa: Concentración leída: **4.72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** . Desviación: **8.51%**.  $b_{\text{Prmáx}} = 0.94\%/kPa$

Con relación a los resultados anteriores, se deduce:

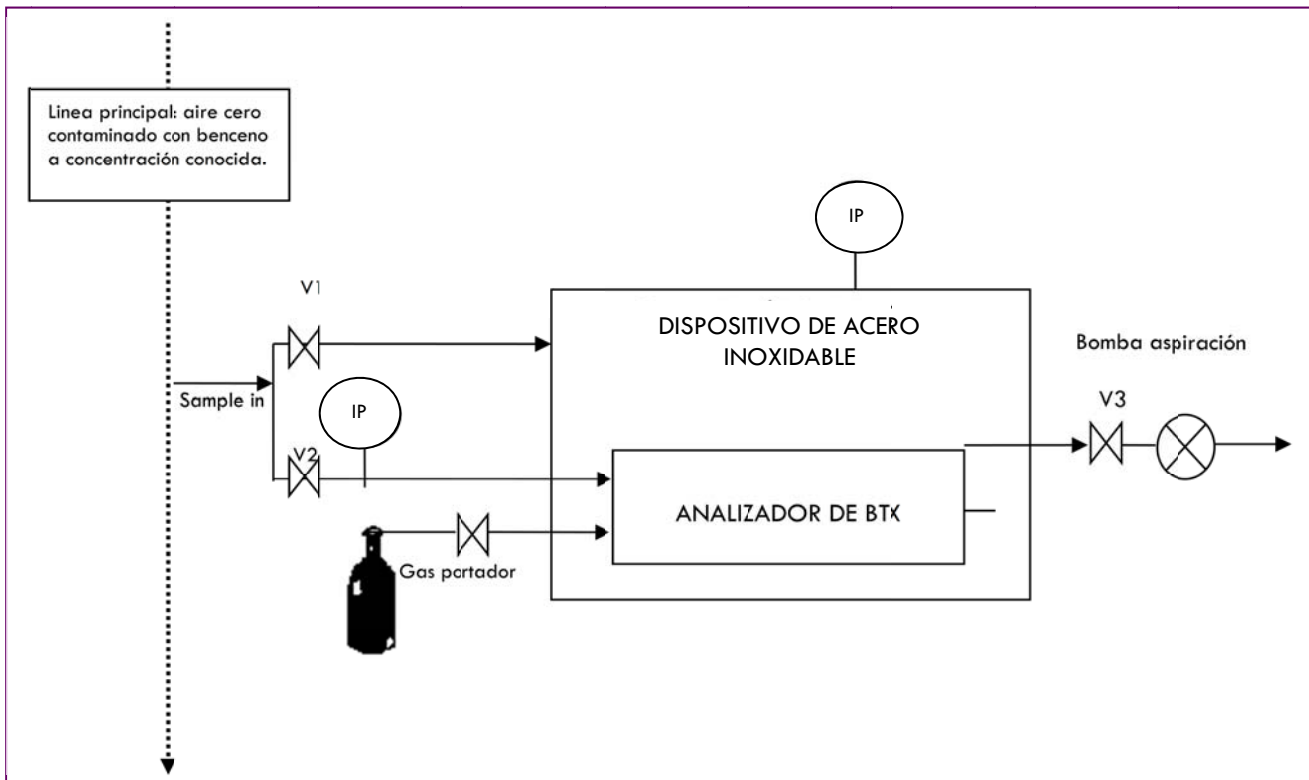
1.- A pesar de la permisividad del criterio de aceptabilidad ninguno de los analizadores lo verifica.

2.- Los Analizadores ensayados llevan incorporados sensores electrónicos para medir la presión del volumen de la muestra, y así permitir la corrección de las variaciones de la presión del aire exterior. Todos los ensayos se han realizado con este corrector activado. Además, según el fabricante de ambos equipos, cuando el gas de calibración está a una presión ambiental entre 90 y 105 kPa el equipo debe realizar una corrección adecuada de la presión de la muestra en su funcionamiento normal. Por tanto, se concluye que los correctores de la concentración en función de la presión de ambos equipos no parecen funcionar adecuadamente, salvo que otra causa, en principio desconocida, esté afectando a los resultados.

3.- Cuando se opera a la entrada de los analizadores a la presión mayor (110 kPa), aumentan las concentraciones leídas una media del 10.7% (utilizando los datos de los dos equipos) respecto a las respectivas referencias, que comparado con la desviación esperable sin corrector (9%), se estima que es un aumento coherente.

4.- El problema principal se presenta en las pruebas realizadas a la presión más baja (80 kPa). En dicha situación los Analizadores I y II proporcionan resultados con desviaciones del 93 y 64.8%, respecto a las concentraciones de referencia, lo cual resulta sorprendente. Dado que en las estaciones de vigilancia las tomas de muestras se llevan a cabo a presiones más bajas que la atmosférica, este problema adquiere, en principio, una gran importancia. Para tratar de encontrar la/s causa/s de esta anomalía se llevaron a cabo diversas comprobaciones, llegando a la conclusión que la única justificación razonable es que **el equipo aspire también aire del propio laboratorio donde se realizan los EAT**. Por consiguiente la muestra estaría formada por una mezcla del patrón ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y de aire ambiente del laboratorio, cuya concentración de benceno se mantiene muy baja ( $0.20\text{-}1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Para comprobar la anterior hipótesis, se construyó un dispositivo o caja de acero inoxidable con tapa cuasi hermética, con dimensiones idóneas para introducir un analizador, Figura V.2.5.6.2. La cara lateral frontal tiene una ventana de vidrio para poder observar la pantalla del analizador, y está dotada de entradas para las conexiones eléctricas y la toma de muestras, disponiendo de medidores de presión y temperatura. También dispone de otras dos entradas, una para introducir aire patrón y la otra está conectada a una bomba de aspiración para poder controlar la presión en el interior de la caja.



**Figura V.2.5.6.2 – Configuración del dispositivo, el equipo de medida y las líneas de muestreo. IP: Indicador de presión; V: válvula.**

Con el sistema se opera básicamente de la misma forma que sin caja, esto es:

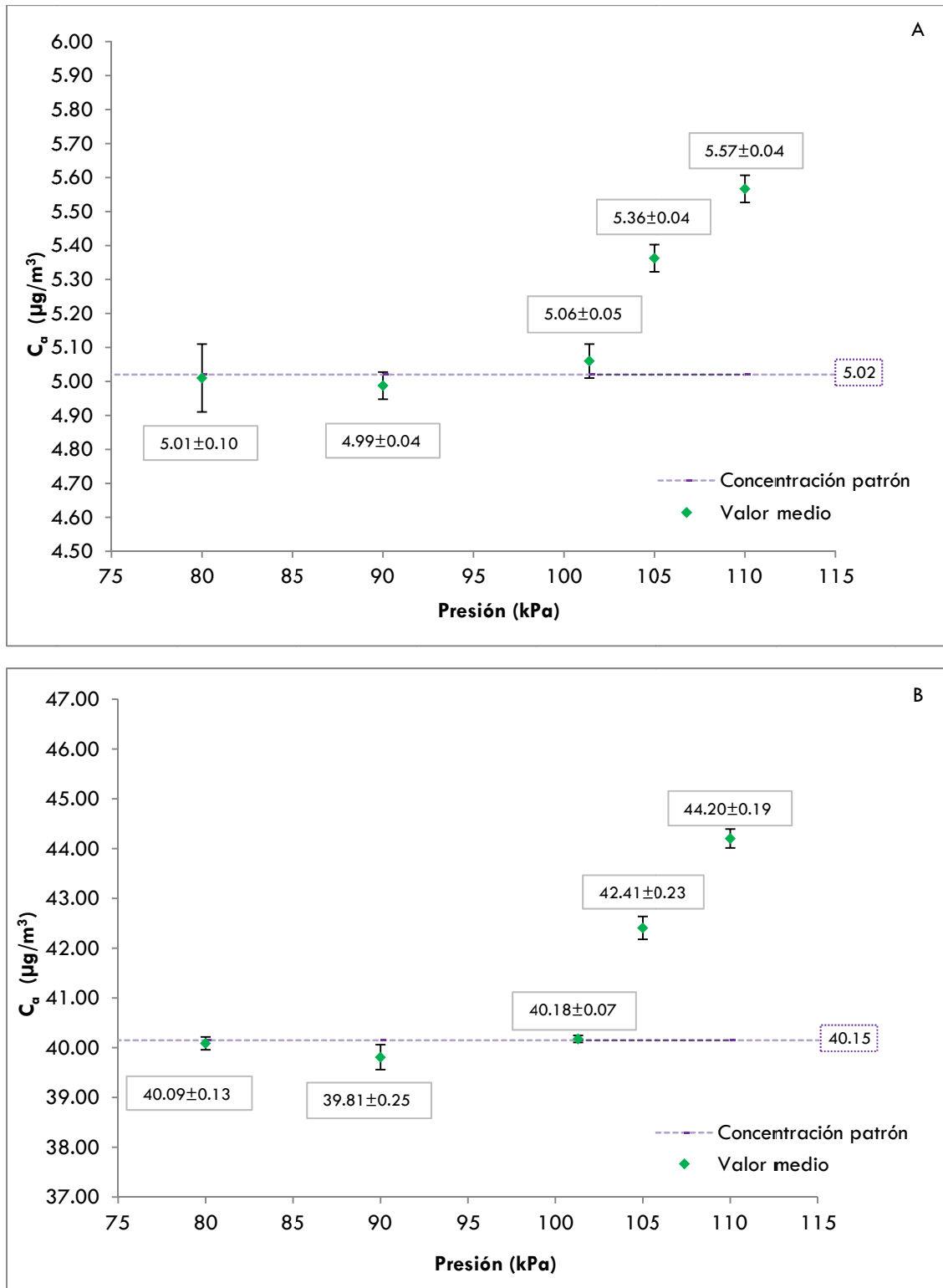
1. Se introduce la muestra en el analizador a la presión requerida. En estas experiencias se ha operado a las presiones siguientes:
  - i) Muestreos en depresión: 80 y 90 kPa, esta última para evaluar el comportamiento del analizador a una presión intermedia entre 80 y 101.3 kPa. Para ello se conecta la bomba de aspiración y se regulan las válvulas 1,2 y 3 (V1, V2 y V3), Figura V.2.5.6.2.
  - ii) Muestreos próximos a la presión de referencia: 101.3 kPa con el Analizador I a 101.4 kPa y con el Analizador II a 100.7 kPa.
  - iii) Muestreos por encima de la presión de referencia: 105 y 110 kPa, la primera para evaluar el comportamiento del analizador a una presión

intermedia entre 101.3 y 110 kPa. Para ello se modifican de nuevo las Válvulas 1 y 2.

2. En todas las experiencias, la caja recibe aire patrón, manteniendo la presión interior próxima a 101.3 kPa. De esta manera se asegura que el aire que circunda el analizador está a la concentración de referencia y, además, se evita que el aire del laboratorio penetre en la caja dado que la presión ambiental es ligeramente inferior a la normal. Además, entre ensayos de depresión y sobrepresión se ha vuelto a comprobar la concentración a la presión de referencia.

#### **V.2.5.7 Resultados de los ensayos propuestos y conclusiones**

Las experiencias se han llevado a cabo con patrones de 5 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para disponer de información del comportamiento de los analizadores a diferentes concentraciones. En las Figuras V.2.5.7.1 y V.2.5.7.2 se representan las lecturas de los dos analizadores.



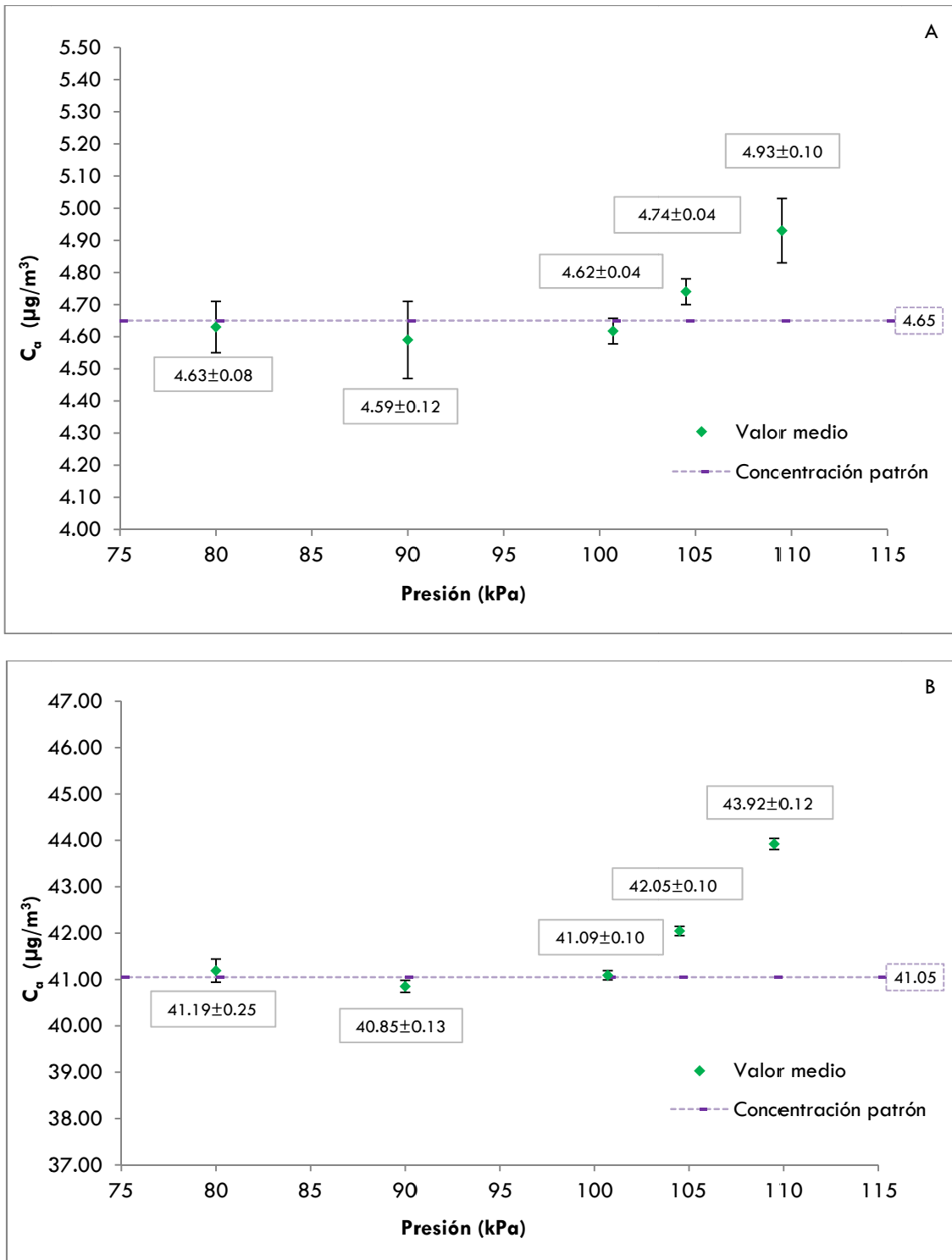
**Figura V.2.5.7.1 - Analizador I: lecturas de las concentraciones de benceno a distintas presiones en la línea de entrada al equipo de medida: 80, 90, 101.3, 105 y 110 kPa.**

**A) Concentración patrón (línea horizontal discontinua): 5.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**B) Concentración patrón (línea horizontal discontinua): 40.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error indican la desviación típica de las medidas.**



**Figura V.2.5.7.2 - Analizador II: lecturas de las concentraciones de benceno a distintas presiones en la línea de entrada al equipo de medida: 80, 90, 101.3, 105 y 110 kPa.**

**A) Concentración patrón (línea horizontal discontinua): 4.65 µg/m³.**

**B) Concentración patrón (línea horizontal discontinua): 41.05 µg/m³.**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error indican la desviación típica de las medidas.**

**Se observa:**

1. En los ensayos a sobrepresión (esto es, con presiones superiores a 101.3 kPa), las concentraciones leídas son casi proporcionales a sus respectivas presiones de entrada (lo que cabría esperar dado el reconocido comportamiento del aire como mezcla de gases perfectos). Lo anterior demuestra que los correctores de concentraciones con relación a la presión de los analizadores no parecen funcionar adecuadamente.
2. En los ensayos a presiones inferiores a la atmosférica, las concentraciones leídas permanecen casi iguales a la de referencia a 101.3 kPa, lo cual confirma la hipótesis anteriormente expuesta. Por consiguiente, parece claro que cuando las muestras se toman en depresión, el analizador además de aspirar por el puerto de entrada, lo hace también por otra/s entrada/s no identificadas dada la complejidad del sistema de toma de muestras, dotado de numerosas conducciones que confluyen y salen de la válvula multicanal disponible. Evaluando los resultados se concluye que el caudal aspirado a través de la/s entrada/s anómala es mayor que el correspondiente al puerto de entrada, dado que se supera ampliamente la disminución esperable de la concentración con la presión de entrada, que corresponde al comportamiento de la mezcla como gas perfecto. Por lo anterior, teniendo en cuenta la importante desviación encontrada en los dos analizadores de la misma marca y modelo, conviene alertar al fabricante sobre este problema.

Conviene comentar que la situación planteada es la que se verifica en el muestreo habitual, que se lleva a cabo por aspiración. No obstante, en las estaciones de vigilancia, el aire en el interior de las mismas suele tener generalmente concentraciones de contaminantes similares a las del ambiente exterior, salvo que dentro de dichos recintos se encuentren fuentes (botellas de gases, reactivos, etc.) o sumideros de benceno (adsorbentes, tales como carbón activo, o los materiales constructivos).

En las Tabla V.2.5.7.1 y V.2.5.7.2 se incluyen dos evaluaciones de los resultados, A y B, obtenidos cuando se emplea la caja de acero inoxidable. En la primera (A) se muestran los resultados de los coeficientes de aceptabilidad propuestos en las ecuaciones V.2.5.3.1 y V.2.5.3.2, observándose que **ninguno de los dos analizadores verifica el criterio propuesto**. En la segunda (B) se corrigen los resultados en función de



la presión para el caso de los muestreos efectuados en sobrepresión (es decir, se actúa como si los equipos no dispusiesen de correctores de concentración) y los nuevos valores de los coeficientes se comparan con el criterio propuesto, observándose que en este caso ambos analizadores verifican el criterio propuesto para la presión próxima de 110 kPa.

**Tabla V.2.5.7.1 – Coeficientes de sensibilidad a la Presión del gas de muestra obtenidos para el Analizador I con el procedimiento operativo propuesto para la concentración de rango y del valor límite.**

ANALIZADOR I							
	$P_{ref}$	Depresión		Sobrepresión		Sobrepresión	
		A	A	A	B		
<b>Presión absoluta (kPa)</b>	<b>101.4</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>105</b>	<b>110</b>	<b>105</b>	<b>110</b>
<b>Concentración patrón, (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>5.02</b>	<b>5.02</b>	<b>5.02</b>	<b>5.02</b>	<b>5.02</b>	<b>5.20</b>	<b>5.46</b>
<b>Concentración leída, (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)<sup>1</sup></b>	5.06 (0.05)	5.01 (0.10)	4.99 (0.04)	5.36 (0.04)	5.57 (0.04)	5.36 (0.04)	5.57 (0.04)
<b><math>b_{Prm\acute{a}x}</math>, (%/kPa)(Ec V.2.5.3.1)</b>				<b>1.15</b>	<b>1.62</b>	<b>0.85</b>	<b>0.23</b>
<b><math>b_{Prm\acute{i}n}</math>, (%/kPa) (Ec V.2.5.3.2)</b>		<b>0.05</b>	<b>0.13</b>				
<b>Criterio propuesto (%/kPa)</b>				<b>&lt; 0.3 </b>			
<b>Concentración patrón, (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>40.15</b>	<b>40.15</b>	<b>40.15</b>	<b>40.15</b>	<b>40.15</b>	<b>41.57</b>	<b>43.55</b>
<b>Concentración leída, (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)<sup>1</sup></b>	40.18 (0.07)	40.09 (0.13)	39.81 (0.25)	42.41 (0.23)	44.20 (0.19)	42.41 (0.23)	44.20 (0.19)
<b><math>b_{Prm\acute{a}x}</math>, (%/kPa) (Ec V.2.5.3.1)</b>				<b>1.15</b>	<b>1.50</b>	<b>0.56</b>	<b>0.17</b>
<b><math>b_{Prm\acute{i}n}</math>, (%/kPa) (Ec V.2.5.3.2)</b>		<b>0.01</b>	<b>0.08</b>				
<b>Criterio propuesto (%/kPa)</b>				<b>&lt; 0.3 </b>			

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.5.7.2 – Coeficientes de sensibilidad a la Presión del gas de muestra obtenidos para el Analizador II con el procedimiento operativo propuesto para la concentración de rango y del valor límite.**

ANALIZADOR II							
	P <sub>ref</sub>	Depresión		Sobrepresión		Sobrepresión	
		A	90	A	109.5	B	109.5
<b>Presión absoluta (kPa)</b>	<b>100.7</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>104.5</b>	<b>109.5</b>	<b>104.5</b>	<b>109.5</b>
<b>Concentración patrón, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>4.65</b>	<b>4.65</b>	<b>4.65</b>	<b>4.65</b>	<b>4.65</b>	<b>4.82</b>	<b>5.06</b>
<b>Concentración leída, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	4.62 (0.04)	4.63 (0.08)	4.59 (0.12)	4.74 (0.04)	4.93 (0.10)	4.74 (0.04)	4.93 (0.10)
<b>b<sub>P<sub>ref</sub>máx</sub>, (%/kPa)(Ec V.2.5.3.1)</b>				<b>0.70</b>	<b>0.77</b>	<b>0.44</b>	<b>0.29</b>
<b>b<sub>P<sub>ref</sub>mín</sub>, (%/kPa) (Ec V.2.5.3.2)</b>		<b>0.01</b>	<b>0.06</b>				
<b>Criterio propuesto (%/kPa)</b>				<b>&lt;  0.3 </b>			
<b>Concentración patrón, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>41.05</b>	<b>41.05</b>	<b>41.05</b>	<b>41.05</b>	<b>41.05</b>	<b>42.60</b>	<b>44.64</b>
<b>Concentración leída, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	41.09 (0.10)	41.19 (0.25)	40.85 (0.13)	42.05 (0.10)	43.92 (0.12)	42.05 (0.10)	43.92 (0.12)
<b>b<sub>P<sub>ref</sub>máx</sub>, (%/kPa) (Ec V.2.5.3.1)</b>				<b>0.61</b>	<b>0.78</b>	<b>0.34</b>	<b>0.18</b>
<b>b<sub>P<sub>ref</sub>mín</sub>, (%/kPa) (Ec V.2.5.3.2)</b>		<b>0.01</b>	<b>0.05</b>				
<b>Criterio propuesto (%/kPa)</b>				<b>&lt;  0.3 </b>			

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Los coeficientes de variación obtenidos a las diferentes concentraciones ensayadas (Tablas V.2.5.7.1 y V.2.5.7.2), expresados en porcentaje, son similares 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.

Los resultados expuestos en este ensayo indican que cuando la presión es ligeramente superior a la presión de calibración la corrección intrínseca que el equipo de medida lleva a cabo no es la idónea y da lugar a incrementos de las lecturas, especialmente en el Analizador I. Por consiguiente, la “corrección” de las lecturas debida a las variaciones de presión de la muestra utilizada por el fabricante de los analizadores no es adecuada y se estima conveniente que incorporen una función que corrija adecuadamente la influencia de la presión en las lecturas.

Puesto que se ha demostrado que la concentración leída es proporcional a la presión total, el ensayo se podría llevar a cabo a la concentración indicada en la Norma,  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Por último, se considera importante comentar el siguiente aspecto dado que probablemente pueda ser el motivo por el cual los analizadores tomen aire del laboratorio y no de la línea de muestreo cuando trabajan en depresión:

Los dos equipos evaluados disponen de un diagrama de estado, donde se puede seguir a tiempo real el funcionamiento del pistón de muestreo, esto es: el contador de emboladas y la presión actual del aire muestreado. Se necesitan un número de emboladas de la muestra predeterminado para alcanzar una sensibilidad suficiente. Cuando los Analizadores I y II trabajaron en depresión, se apreció que las emboladas no se completaron y no se sucedieron a su debido tiempo. Según el fabricante, *“si el sistema necesita mucho más tiempo del predeterminado para completar una embolada, o si las emboladas no han terminado antes de que comience la siguiente, el sistema se considera bloqueado y esto puede ser causado por la entrada de polvo muy fino, procedente del filtro externo, o porque no se ha utilizado dicho filtro”*. En este caso, se supone que el

bloqueo del sistema fue generado por la falta de presión en la línea de muestreo, dando lugar a que el cilindro-pistón no consiguiese muestrear todo el volumen de aire de dicha línea que necesita para llevar a cabo un análisis adecuado. Dicho fenómeno se observó en los ensayos realizados con y sin caja metálica. No obstante, sea cual fuera la causa es muy importante que el fabricante corrija el citado comportamiento.

#### **V.2.5.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013**

Las modificaciones del Proyecto de Norma son:

i) la concentración de ensayo, que debe ser el nivel de rango, en vez del valor límite como establece la Norma vigente y

ii) el procedimiento operativo, que indica que deben registrarse cinco medidas sucesivas y de las cuales la primera será despreciada para el cálculo del coeficiente de sensibilidad.

## V.2.6 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL AIRE CIRCUNDANTE

### V.2.6.1 Definición

La Norma define la Temperatura del aire circundante, en adelante Temperatura circundante, como la “temperatura del aire que rodea directamente al analizador, es decir la temperatura en el interior de la estación de medida o en el laboratorio”. El objetivo del ensayo es determinar si este parámetro modifica las lecturas de los analizadores. Las concentraciones de ensayo son: la décima parte del valor límite ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y otra dentro del intervalo comprendido entre el 70-90 % ( $35\text{-}45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de la máxima del rango de certificación ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

### V.2.6.2 Ecuaciones y parámetros

La Norma define el coeficiente de sensibilidad a la Temperatura circundante,  $b_{T_s}$ , ( $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{K}$ ) mediante la expresión siguiente:

$$b_{T_s} = \frac{|\bar{C}_{a_{T_s, \text{máx}}} - \bar{C}_{a_{T_s, \text{mín}}}|}{\Delta T_s} \quad (\text{ec.V.2.6.2.1})$$

Donde  $\bar{C}_{a_{T_s, \text{máx}}}$  y  $\bar{C}_{a_{T_s, \text{mín}}}$  son las concentraciones medias a las temperaturas circundantes máxima  $T_{s, \text{máx}}$  y mínima  $T_{s, \text{mín}}$ , respectivamente, siendo  $\Delta T_s = T_{s, \text{máx}} - T_{s, \text{mín}}$ .

### V.2.6.3 Criterios de aceptabilidad y modificación del coeficiente de sensibilidad, $b_{T_s}$

La Norma exige para la aprobación de este ensayo que el coeficiente de sensibilidad,  $b_{T_s}$ , obtenido para la concentración de rango sea inferior a  $|0.2| \%/K$ , pero no establece el criterio para la concentración de la décima parte del valor límite.

Se observa que el coeficiente de sensibilidad,  $b_{T_s}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{K}$ ), ecuación V.2.6.2.1, no es dimensionalmente comparable con el criterio de funcionamiento, expresado en  $\%/K$ , y tampoco es aplicable el Valor de ensayo que la Norma propone utilizar cuando

el criterio de aceptación se expresa en porcentaje (%) (ecuación definida en el apartado V.1.2.3), ya que no está en función de la temperatura, como el criterio de aceptación (%/K). Al llevar a cabo las experiencias indicadas por la Norma y utilizar la ecuación V.2.6.2.1 se encontraron resultados sorprendentes dado que a las dos temperaturas extremas las medidas correspondientes disminuían muy acusadamente, pero de tal manera que, a pesar de ello, uno de los equipos verificaba el criterio de la Norma. Por esta razón, se ha considerado necesario utilizar la concentración correspondiente a una temperatura de referencia,  $T_{ref} = 20\text{ °C}$ , tal y como se hizo al estudiar la influencia de la presión. Por lo tanto, antes de continuar, es necesario definir un nuevo coeficiente de sensibilidad para poder evaluar si los analizadores verifican esta característica de funcionamiento. Para ello se descompone la ecuación V.2.6.2.1 en las dos siguientes:

$$b_{T_{sm\acute{a}x}} = \frac{|\bar{C}_{a_{T_{sm\acute{a}x}}} - \bar{C}_{a_{T_{ref}}}|}{\bar{C}_{a_{T_{ref}}} \cdot |T_{m\acute{a}x} - T_{ref}|} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.6.3.1})$$

$$b_{T_{sm\grave{i}n}} = \frac{|\bar{C}_{a_{T_{sm\grave{i}n}}} - \bar{C}_{a_{T_{ref}}}|}{\bar{C}_{a_{T_{ref}}} \cdot |T_{ref} - T_{m\grave{i}n}|} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.6.3.2})$$

donde  $\bar{C}_{a_{T_{ref}}}$  es la concentración media a la temperatura de referencia,  $T_{ref}$ , que se establece en  $20 \pm 2\text{ °C}$ .

Las unidades de medida de estas dos ecuaciones son las mismas que las del criterio de funcionamiento. Además tienen en cuenta las desviaciones respecto a la concentración a una temperatura de referencia.

Se propone el mismo criterio de aceptabilidad que el utilizado por la Norma pero aplicado a las dos ecuaciones antes citadas, de manera que ninguno de los valores obtenidos debe sobrepasar dicho criterio.

#### V.2.6.4 Procedimiento operativo

La Norma indica que las dos temperaturas de la prueba (mínima y máxima) son las que establezca el fabricante. Para estos equipos, corresponden a 5 y 35 °C, respectivamente. La temperatura de referencia seleccionada es  $20 \pm 2$  °C. Con relación a las medidas de las concentraciones, la Norma establece que se registren cuatro valores y obtener con ellos un valor medio.

El procedimiento operativo para cada concentración es el siguiente:

1. Operar a la temperatura de referencia ( $20 \pm 2$  °C)
2. Disminuir la temperatura circundante a un valor próximo a 5 °C.
3. Aumentar la temperatura circundante a 35 °C.

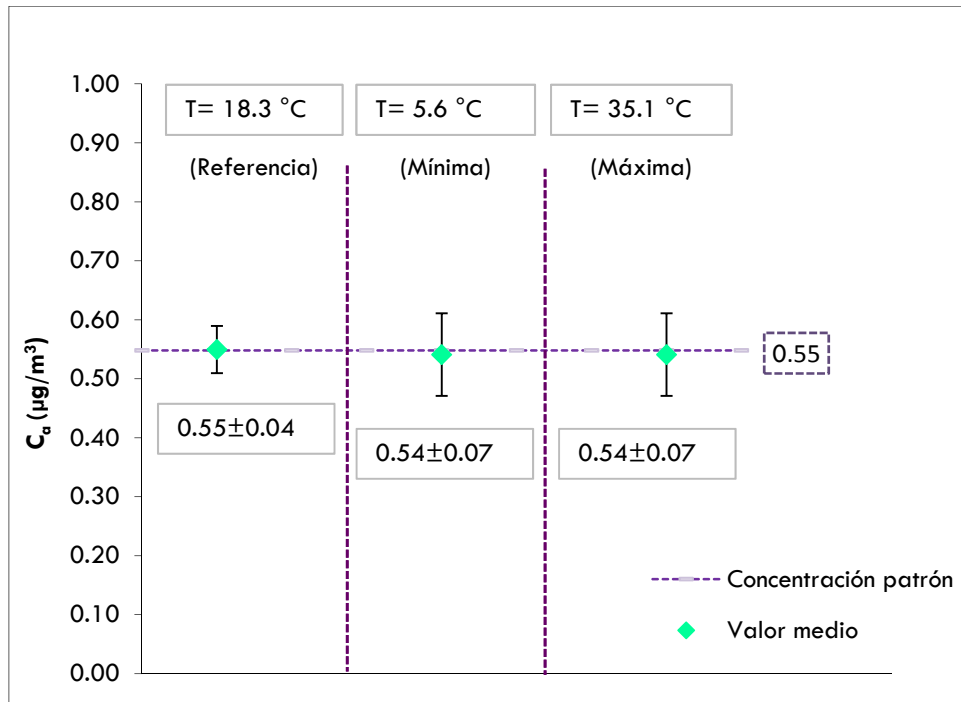
Se calcula con los datos obtenidos el coeficiente de sensibilidad a la Temperatura circundante mediante las ecuaciones V.2.6.3.1 y V.2.6.3.2.

Cada vez que se cambia la temperatura se deja que transcurran dos horas para que el equipo se estabilice antes de efectuar las nuevas medidas.

#### V.2.6.5 Resultados del ensayo y aceptabilidad

Los resultados para el Analizador I se representan en las Figuras V.2.6.5.1 y V.2.6.5.2. La primera corresponde a la concentración de la décima parte del valor límite y la segunda a la de rango. La concentración patrón se representa mediante una línea discontinua.

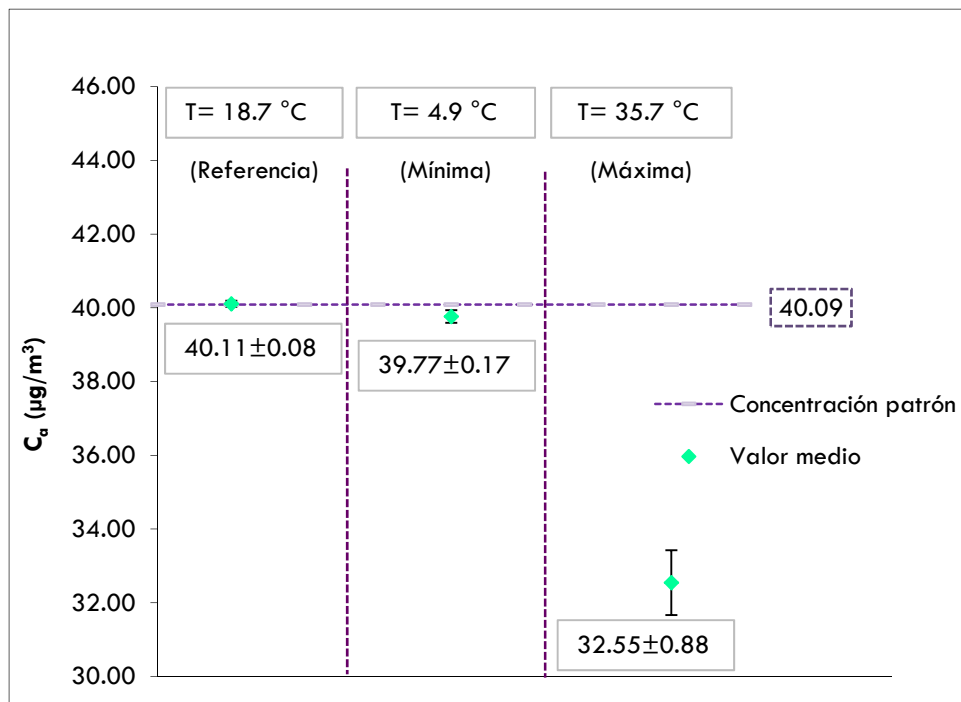




**Figura V.2.6.5.1 – Resultados a las Temperaturas circundantes  $T_{ref}$ ,  $T_{mín}$  y  $T_{máx}$  del Analizador I para la concentración patrón de  $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

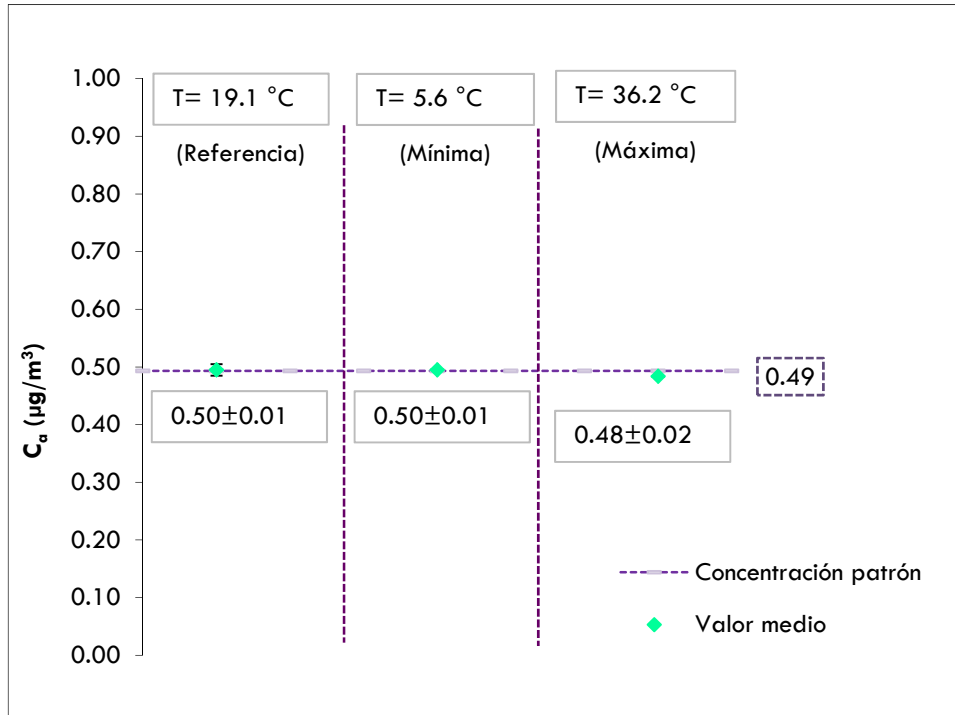


**Figura V.2.6.5.2 – Resultados a las Temperaturas circundantes  $T_{ref}$ ,  $T_{mín}$  y  $T_{máx}$  del Analizador I para la concentración patrón de  $40.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

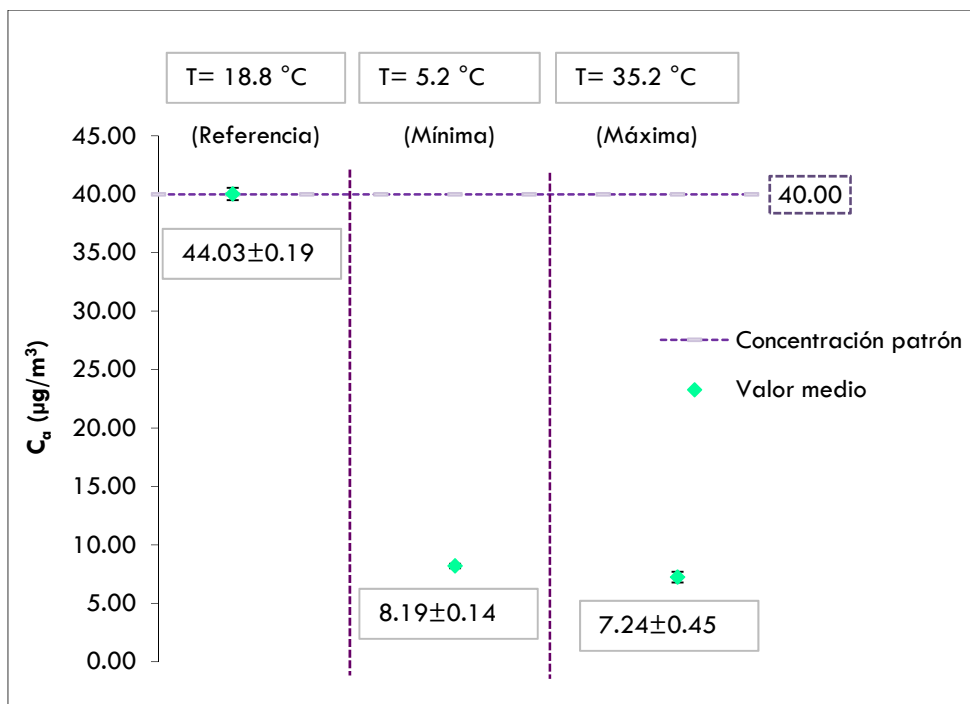
Asimismo, los resultados para el Analizador II se representan en las Figuras V.2.6.5.3 y V.2.6.5.4. La primera corresponde a la concentración de la décima parte del valor límite, y la segunda a la de rango. La concentración patrón se representa mediante una línea discontinua.



**Figura V.2.6.5.3 – Resultados a las Temperaturas circundantes  $T_{ref}$ ,  $T_{mín}$  y  $T_{máx}$  del Analizador II para la concentración patrón de  $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**



**Figura V.2.6.5.4 – Resultados a las Temperaturas circundantes  $T_{ref}$ ,  $T_{min}$  y  $T_{máx}$  del Analizador II para la concentración patrón de 40.00  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

En primer lugar, conviene justificar la conveniencia de incluir los ensayos correspondientes a la temperatura de referencia, 20 °C, y la utilización de las ecuaciones V.2.6.3.1 y V.2.6.3.2. En efecto, si se observan los datos de la Figura V.2.6.5.4, para el Analizador II, y se aplica la ecuación V.2.6.2.1, establecida en la Norma, se obtiene un valor de  $b_{T_s}$  de 0.032  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{K}$  que corresponde a 0.08%/K, muy inferior al criterio de aceptación (0.2%/K), **a pesar de que los errores relativos respecto a la concentración a la temperatura de referencia son muy elevados, próximos al 80%.**

En la Tabla V.2.6.5.1 se recogen los valores obtenidos a las diferentes temperaturas, los coeficientes de sensibilidad propuestos en este Trabajo para ambos analizadores y los errores relativos.

Tabla V.2.6.5.1 – Sensibilidad a la Temperatura circundante de los Analizadores I y II.

	ANALIZADOR I			ANALIZADOR II		
	T <sub>ref</sub>	T <sub>mín</sub>	T <sub>máx</sub>	T <sub>ref</sub>	T <sub>mín</sub>	T <sub>máx</sub>
Temperatura, (°C)	18.7	4.9	35.7	18.8	5.2	35.2
C <sub>p</sub> , (µg/m <sup>3</sup> )	40.09	40.09	40.09	40.00	40.00	40.00
C <sub>a</sub> , (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	A: 40.11 (0.08)	X <sub>1</sub> : 39.77 (0.17)	X <sub>2</sub> : 32.55 (0.88)	A: 40.03 (0.19)	X <sub>1</sub> : 8.19 (0.14)	X <sub>2</sub> : 7.24 (0.44)
b <sub>Ts máx</sub> , (%/K) (Ec V.2.6.3.1)			1.11			5.00
b <sub>Ts mín</sub> , (%/K) (Ec V.2.6.3.2)		0.08			7.50	
Err rel, (A-X)/A, (%)		0.86	18.86		79.53	81.93
Criterio de aceptación, (%/K)	0.02					
Temperatura, (°C)	18.3	5.6	35.1	19.01	5.6	36.2
C <sub>p</sub> , (µg/m <sup>3</sup> )	0.55	0.55	0.55	0.49	0.49	0.49
C <sub>a</sub> , (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	A: 0.55 (0.04)	X <sub>1</sub> : 0.54 (0.06)	X <sub>2</sub> : 0.54 (0.07)	A: 0.50±0.01	X <sub>1</sub> : 0.50 (0.01)	X <sub>2</sub> : 0.48 (0.02)
b <sub>Ts máx</sub> , (%/K) (Ec V.2.6.3.1)			0.09			0.13
b <sub>Ts mín</sub> , (%/K) (Ec V.2.6.3.2)		0.14			0.00	
Err rel, (A-X)/A, (%)		1.59	1.59		0.00	2.22
Criterio de aceptación, (%/K)	No definido en la Norma					

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

De acuerdo con los datos de la Tabla V.2.6.5.1, ninguno de los analizadores cumple el criterio de aceptación de esta característica de funcionamiento para la concentración de rango. Para la concentración de la décima parte del valor límite la Norma no establece ningún criterio de aceptación y por lo tanto no se dispone de referencia, pero utilizando el mismo que el establecido para la concentración rango, los dos analizadores lo verifican.

### V.2.6.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

1. En primer lugar, el **criterio de aceptación** establecido para la concentración de rango,  $|0.2| \%/K$ , se considera idóneo, ya que variaciones máximas de 15 °C (35-20 °C o 20-5 °C) darían lugar a un error del 3% a dicha concentración, que es inferior a la variación obtenida en caso de que el gas se comportara como perfecto (5% para una variación de 15 °C).

2. De acuerdo con los nuevos coeficientes de sensibilidad (ecuaciones V.2.6.3.1 y V.2.6.3.2) se propone que el **procedimiento operativo** evalúe el comportamiento de los equipos repitiendo la medida de la concentración a la temperatura de referencia, 20 °C, de acuerdo con la secuencia siguiente:

$T_{ref}$	$T_{min}$	$T_{ref}$	$T_{máx}$	$T_{ref}$
20 °C	5 °C	20 °C	35 °C	20 °C

Esta secuencia permite detectar si se producen alteraciones irreversibles o una deriva a corto plazo de las lecturas de concentración al operar con las temperaturas extremas utilizadas.

3. Por otro lado, dada la importancia del **valor límite** se considera también preciso evaluar la posible influencia de la temperatura circundante en dicho valor de concentración.

4. Los errores relativos del Analizador I, Tabla V.2.6.5.1, denotan que a nivel de rango tanto la disminución como el aumento de la temperatura circundante produce una reducción en las lecturas de benceno (0.86% y 18.9%, respectivamente). Para el Analizador II, el aumento o disminución de la temperatura circundante provoca también la disminución de la concentración de rango, pero en porcentajes mucho más altos (79.5% y 81.9%, respectivamente). Si se supone que el enfriamiento/calentamiento circundante de los equipos de medida afecta también a la temperatura del gas de muestra, la ley de los gases perfectos justificaría una variación proporcional de la concentración del analito con la temperatura absoluta, pero, como se observa, este comportamiento no se verifica en todos los casos, por lo que se desestima dicha suposición. Descartada esta hipótesis, **se propone evaluar si las variaciones de la temperatura circundante afectan al tiempo de retención y/o a la temperatura del preconcentrador.**

5. Por último, se estima importante proponer un ensayo donde se evalúe la influencia de la **temperatura del gas de muestra** sobre las lecturas de los analizadores puesto que se trata de un parámetro ambiental que varía entre amplios límites. Por ello, se desarrolla en el apartado V.2.6.9 esta nueva característica de funcionamiento, que la Norma no contempla.

#### **V.2.6.7 Resultados de los ensayos propuestos**

En primer lugar se muestran los resultados obtenidos con la propuesta del nuevo procedimiento operativo, Tabla V.2.6.7.1, consistente en utilizar la secuencia de temperaturas comentada en el apartado anterior.

**Tabla V.2.6.7.1 – Resultados del ensayo propuesto para evaluar la influencia de la Temperatura circundante utilizando la temperatura de referencia.**

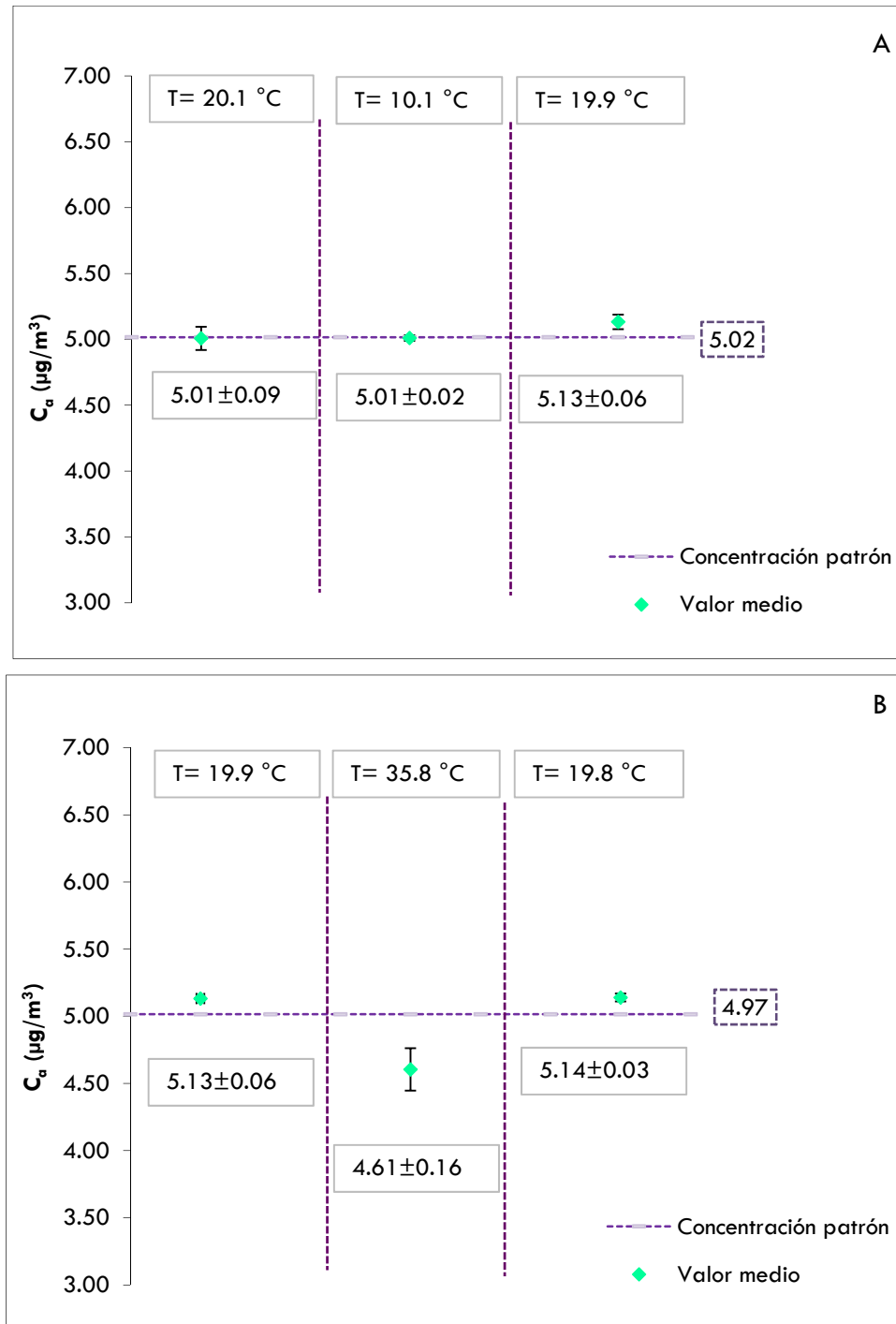
<b>ANALIZADOR I</b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>min</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>
<b>Temperatura, (°C)</b>	18.7	5.9	19.5	35.7	19.8
<b>C<sub>p</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	40.09	40.09	40.09	40.09	40.09
<b>C̄<sub>a</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	40.11 (0.08)	39.77 (0.17)	40.01 (0.08)	32.55 (0.88)	40.18 (0.14)
<b>Temperatura, (°C)</b>	18.3	5.6	19.8	35.1	20.02
<b>C<sub>p</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
<b>C̄<sub>a</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	0.55 (0.04)	0.54 (0.06)	0.55 (0.03)	0.54 (0.07)	0.56 (0.05)
<b>ANALIZADOR II</b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>min</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>
<b>Temperatura, (°C)</b>	18.8	5.2	18.6	35.2	19.4
<b>C<sub>p</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
<b>C̄<sub>a</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	40.03 (0.19)	8.19 (0.14)	40.11 (0.11)	7.24 (0.44)	40.12 (0.07)
<b>Temperatura, (°C)</b>	19.01	5.6	18.1	36.2	18.2
<b>C<sub>p</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
<b>C̄<sub>a</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	0.50 (0.01)	0.50 (0.01)	0.49 (0.01)	0.48 (0.02)	0.49 (0.01)

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Se puede observar que para las temperaturas de referencia los equipos reproducen de nuevo las concentraciones originales. Por consiguiente, se desestiman las posibles desviaciones permanentes, antes comentadas. Conviene indicar que el Analizador II necesitó un tiempo de estabilización mayor de dos horas para reproducir las concentraciones a la temperatura de referencia.

Los resultados obtenidos al someter a los Analizadores I y II a cambios en la temperatura circundante cuando miden una concentración próxima al valor límite del benceno, se muestran en las Figuras V.2.6.7.1 y V.2.6.7.2.

Por inconvenientes operativos debido a fallos de la cámara frigorífica, los ensayos se llevaron a cabo a 10 °C para el Analizador I, y a 8 °C para el Analizador II, por lo que no se pudo operar a la temperatura anterior de 5 °C.



**Figura V.2.6.7.1 – A) Resultados de la influencia de la Temperatura circundante en las lecturas del Analizador I:**

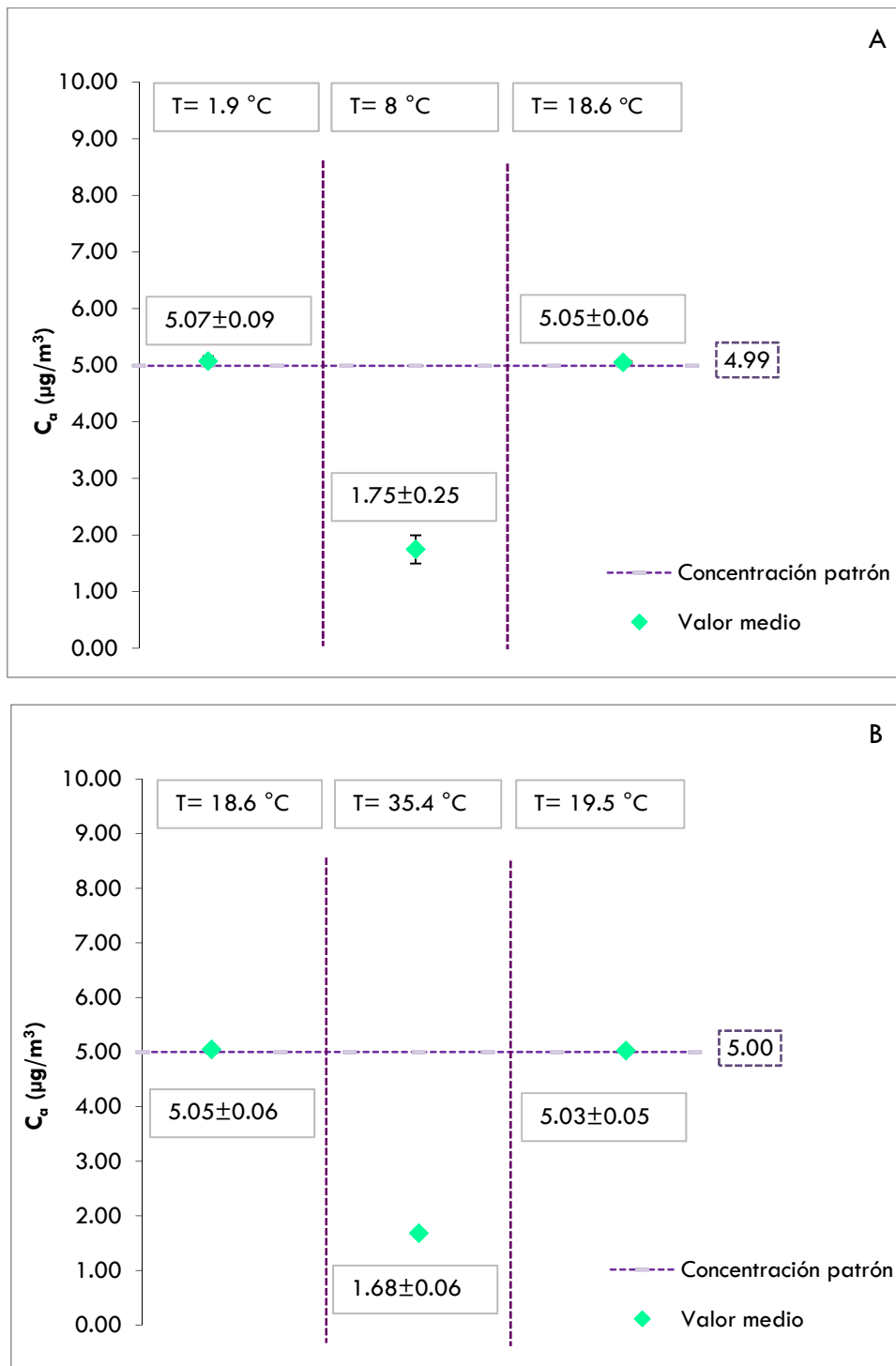
**A)  $T_{\min}$  para la concentración patrón de  $5.02\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ;**

**B)  $T_{\max}$  para la concentración patrón de  $4.97\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , próxima al valor límite del benceno.**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**





**Figura V.2.6.7.2 - Resultados de la influencia de la temperatura circundante en las lecturas del Analizador II:**

**A)  $T_{\min}$  para la concentración patrón de  $4.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; B)  $T_{\max}$  para la concentración patrón de  $5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , próxima al valor límite del benceno.**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

**Tabla V.2.6.7.1 – Resultados del ensayo de la influencia de la Temperatura circundante para la concentración próxima al valor límite.**

<b>ANALIZADOR I</b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>mín</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>
<b>Temperatura, (°C)</b>	20.1	5.1	18.8	35.8	19.8
<b>C<sub>p,r</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
<b>C̄<sub>a,r</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	5.01 (0.09)	5.01 (0.02)	5.13 (0.06)	<b>4.61 (0.16)</b>	5.14 (0.03)
<b>b<sub>Ts mín</sub> y b<sub>Ts máx,r</sub>, (%/K)<sup>2</sup></b>		<b>0.01</b>		<b>0.47</b>	
<b>Criterio, (%/K)</b>	<b>0.2</b>				
<b>ANALIZADOR II</b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>mín</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>T<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>ref</sub></b>
<b>Temperatura, (°C)</b>	18.9	5.0	18.6	35.4	19.5
<b>C<sub>p,r</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)</b>	4.99	4.99	4.99	5.00	5.00
<b>C̄<sub>a,r</sub>, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	5.07 (0.09)	<b>1.75 (0.25)</b>	5.05 (0.06)	<b>1.68 (0.06)</b>	5.03 (0.05)
<b>b<sub>Ts mín</sub> y b<sub>Ts máx,r</sub>, (%/K)<sup>2</sup></b>		<b>6.02</b>		<b>4.05</b>	
<b>Criterio, (%/K)</b>	<b>0.2</b>				

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

<sup>2</sup> Para el cálculo de los coeficientes **b<sub>Ts máx</sub>** y **b<sub>Ts mín</sub>** se han utilizado las lecturas registradas a la primera temperatura de referencia, T<sub>ref</sub>.

Teniendo en cuenta los valores de la Tabla V.2.6.7.1, ninguno de los analizadores verifica esta característica de funcionamiento para la concentración próxima al valor límite.

Al objeto de agrupar los resultados obtenidos para todas las concentraciones ensayadas, utilizando las ecuaciones propuestas, se muestra la Tabla V.2.6.7.2. Se destaca en color rojo los valores de no conformidad respecto al criterio de aceptabilidad.

**Tabla V.2.6.7.2 – Resultados teniendo en cuenta el coeficiente de sensibilidad a la Temperatura circundante propuesto para los Analizadores I y II en todas las concentraciones ensayadas.**

ANALIZADOR I	1/10 VL	VL	Rango
	C <sub>p</sub> : 0.49 (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> : 4.97 (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> : 40.00 (µg/m <sup>3</sup> )
<i>b<sub>TS máx</sub></i> (%/K)	0.09	0.47	1.11
<i>b<sub>TS mín</sub></i> (%/K)	0.14	0.01	0.08
<b>Criterio</b> , (%/K)	0.2	0.2	0.2
ANALIZADOR II	1/10 VL	VL	Rango
	C <sub>p</sub> : 0.55 (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> : 5.02 (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> : 44.07 (µg/m <sup>3</sup> )
<i>b<sub>TS máx</sub></i> (%/K)	0.13	4.05	5.00
<i>b<sub>TS mín</sub></i> (%/K)	0.00	6.02	7.50
<b>Criterio</b> , (%/K)	0.2	0.2	0.2

VL: Valor límite.

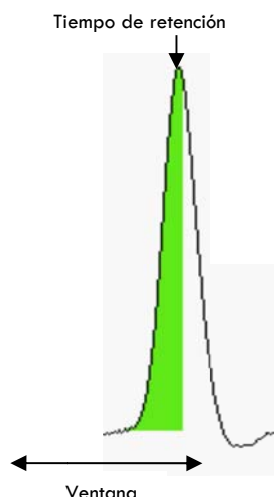
**Ninguno de los analizadores cumple esta característica de funcionamiento excepto para la concentración próxima a la décima parte del valor límite.**

A continuación se realizan consideraciones que traten de explicar el comportamiento de los analizadores en este ensayo.

Como se comenta en el Capítulo IV, los dos analizadores ensayados están preconfigurados para que las señales detectadas por el PID entre los segundos 176-212 y 148-182 para los Analizadores I y II, respectivamente, (periodos de tiempo denominados “ventana”) sean identificadas como benceno. Por consiguiente, los picos cromatográficos deben estar dentro de los márgenes de las “ventanas” antes citados. El tiempo transcurrido hasta que el PID detecta la señal propia del componente en su máxima intensidad (en este caso, altura máxima del pico) es el **tiempo de retención** y, como es sabido, depende del **flujo del gas portador** y de la **temperatura del horno**,

que a su vez pueden estar condicionadas por la temperatura circundante. Por todo ello, las ventanas establecidas por el fabricante son más amplias que las necesarias para detectar los picos a las temperaturas de control habituales en las estaciones de medida ( $20 \pm 2$  °C). No obstante, debe tenerse en cuenta que las ventanas no deben ser demasiado amplias para poder evitar interferencias de otros compuestos, que puedan ser cuantificados como benceno sin serlo.

A *priori*, se estudiaron las posibles fluctuaciones de los tiempos de retención como causa de los errores en las lecturas. Se encontró que los cambios en la temperatura circundante no dieron lugar a modificaciones en el flujo del gas portador (constante a 1.5 ml/min) pero sí de la temperatura del horno, causando así fluctuaciones de los tiempos de retención. Sin embargo, en todos los casos ensayados los tiempos de retención estuvieron dentro de los rangos preconfigurados, aunque en los casos en los que la concentración leída era subestimada, se aproximaban a uno de los extremos de la ventana, esto es, se alejaban del valor habitual a la temperatura de 20 °C. Para dichos casos se estudió la posibilidad de que **el sistema no integrara completamente el área real del pico de benceno**, Figura V.2.6.7.3, por no encontrarse al completo dentro de la ventana.



**Figura V.2.6.7.3 – Integración errónea de un pico cromatográfico. En verde, área del pico integrada. Se observa que el tiempo de retención está dentro de la ventana configurada, pero el resto del área del pico cromatográfico no y, por consiguiente, no es totalmente integrado.**

Se procedió a ampliar de manera puntual las ventanas, con el fin de que las áreas de los picos fueran integradas completamente y corroborar así esta teoría, pero ni la integración ni la lectura variaron (datos no mostrados).

Tras estos resultados, se procedió con la evaluación de la **temperatura del preconcentrador** como posible parámetro que afecte a las lecturas de los analizadores sometidos a variaciones de temperatura circundante.

A continuación se recogen en la Tabla V.2.6.7.3 los valores encontrados de la temperatura del tubo preconcentrador en sus dos fases de actuación a las distintas temperaturas circundantes ensayadas para los Analizadores I y II. Los valores recogidos a la temperatura de referencia,  $T_{ref}$ , son los considerados adecuados para el normal funcionamiento de ambos equipos.

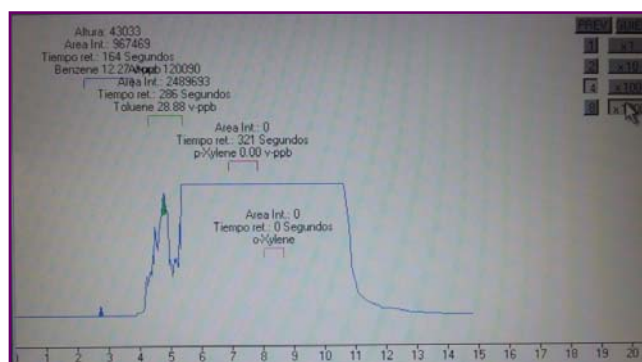
**Tabla V.2.6.7.3 – Temperaturas del tubo preconcentrador de los Analizadores I y II.**

		Analizador I			Analizador II		
Temperatura circundante		$T_{min}$	$T_{ref}$	$T_{max}$	$T_{min}$	$T_{ref}$	$T_{max}$
		5 °C	20 °C	35 °C	5 °C	20 °C	35 °C
Temperatura preconcentrador (°C)	Fase de absorción	7-8	20-22	38-40	7-8	20-22	38-40
	Fase de desorción	178	178	178	115	178	178

Como se observa, **cuando la temperatura circundante fue la máxima ( $T_{max}$ )**, ambos analizadores presentaron temperaturas del preconcentrador durante la fase absorción del contaminante de aproximadamente el doble de la preconfigurada a 20 °C, perjudicando la absorción del benceno dado que cuanto más caliente está el material absorbente menos analito preconcentra. Por consiguiente, dio lugar a una disminución del analito acumulado en los Analizadores I y II, tal y como se observa en las Figuras V.2.6.5.2, V.2.6.5.4, V.2.6.7.1B y V.2.6.7.2B.

Cuando la **temperatura circundante fue la mínima ( $T_{min}$ )**, ambos analizadores presentaron temperaturas del preconcentrador durante la fase de absorción de en torno

a 7-8 °C, no considerándose un inconveniente para la preconcentración del contaminante. Sin embargo, durante la fase de desorción, la temperatura del preconcentrador del Analizador II no alcanzó los 178 °C necesarios para llevar a cabo la desorción completa de los analitos, dando lugar a la disminución de las lecturas, Figuras V.2.6.5.4 y V.2.6.7.2A. En el primer cromatograma del analizador a la temperatura de referencia después de estar sometido durante tres horas a la temperatura mínima ( $T_{\min}$ ), se observó un gran pico cromatográfico, Figura V.2.6.7.4, que no pertenecía a la muestra actual, sino que posiblemente correspondía al benceno que había sido acumulado en el preconcentrador durante los análisis a 5 °C. Por consiguiente, se corroboró que la desorción durante el tiempo que el equipo estuvo sometido a 5 °C fue incompleta, dado que al aumentar la temperatura circundante el preconcentrador alcanzó los 178 °C necesarios para una elución completa.



**Figura V.2.6.7.4 – Primer cromatograma después someter al Analizador II a una temperatura circundante de 5 °C. Concentración patrón de benceno: 40.00  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . El primer pico, comprendido entre el minuto 2 y 3, corresponde al benceno de la muestra tomada en ese ciclo. El resto de picos son las moléculas de benceno que no fueron evaporadas del preconcentrador, por falta de temperatura, durante los ciclos de medida que se sucedieron a 5 °C. Corresponde a un comportamiento anómalo del preconcentrador.**

Para evitar estos efectos, se propone como posible solución que el preconcentrador esté mejor aislado térmicamente de la temperatura externa.

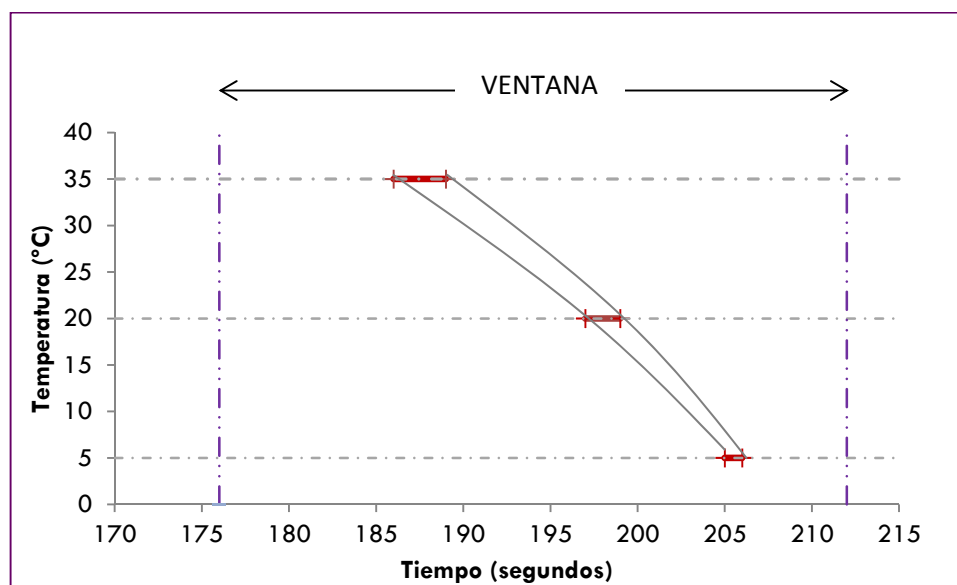
Por otra parte, Adamia *et al.* (1991) encontraron una relación entre el efecto de la temperatura sobre la emisión de la lámpara UV, pero para incrementos de la temperatura de en torno 70 a 160 °C. Puesto que en el ensayo aquí descrito no se alcanzan dichas temperaturas, no se ha estudiado dicha posibilidad.

No obstante, y dado que las estaciones de vigilancia atmosférica se encuentran acondicionadas y controladas térmicamente, se espera que, salvo que se produzcan fallos en el sistema de acondicionamiento térmico, este parámetro no tenga prácticamente influencia sobre las lecturas de los analizadores.

A continuación, como información extra se recogen en detalle las variaciones de cada uno de los parámetros mencionados hasta aquí (tiempo de retención, flujo del gas portador y las temperaturas del horno y del preconcentrador) en función de las experiencias llevadas a cabo ( $T_{\min}$ ,  $T_{\text{ref}}$  y  $T_{\max}$ ). Además, se exponen los resultados de un tercer analizador, Analizador III, dado que el comportamiento de los Analizadores I y II a las variaciones de la temperatura circundante no han sido del todo similares.

### **Analizador I (Ventana: 176-212")**

El flujo del gas portador en la columna cromatográfica se mantuvo constante durante todas las experiencias: 1.5 ml/min, valor preconfigurado por el fabricante. Es decir, no varió con la temperatura.



**Figura V.2.6.7.5 - Analizador I: Figura explicativa de los cambios en los tiempos de retención del benceno en función de la temperatura circundante. Las líneas verticales corresponden a los extremos de la ventana de benceno preconfigurada por el fabricante. Conforme se incrementa la temperatura circundante, el intervalo de tiempo de elución del benceno también aumenta; y al contrario si la temperatura circundante disminuye.**

A la **temperatura circundante de referencia**, próxima a **20 °C**, el tiempo de retención estuvo comprendido entre los segundos **197-199**. La temperatura del preconcentrador durante el primer minuto del ciclo de medida, que corresponde con la fase de desorción en la cual el preconcentrador se calienta para liberar el analito, alcanzó 178 °C (valor preconfigurado por el fabricante). Los restantes 14 minutos, en los que el preconcentrador está en la fase de absorción, se mantuvo a una temperatura de 21-22 °C.

Cuando la **temperatura circundante disminuyó a 5 °C**, la concentración leída por el Analizador I se mantuvo similar a la leída a la temperatura de referencia. Sin embargo, como era de esperar el enfriamiento de la columna cromatográfica dio lugar probablemente a que el tiempo de retención aumentara, es decir, el benceno tardó más tiempo en recorrer la longitud de la columna y en llegar al PID, dando lugar a valores comprendidos entre los segundos **205-206**. El preconcentrador alcanzó sin problemas los 178 °C durante la fase de desorción, a pesar de la disminución de la temperatura circundante. El resto del ciclo, el preconcentrador permaneció a una temperatura próxima de 7-8 °C.

**En resumen, un descenso en la temperatura circundante aumentó el tiempo de retención y disminuyó la temperatura del preconcentrador durante su fase de absorción.**

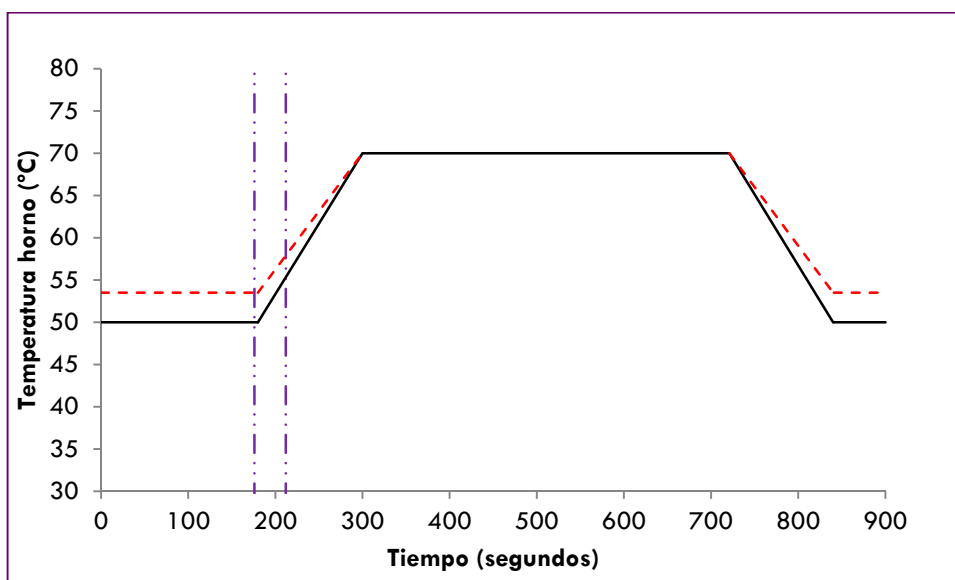
Para los ensayos realizados a la **temperatura circundante en torno a 35 °C**, la concentración leída por el Analizador I disminuyó un 18.9% respecto a la de referencia. Como era de esperar, el valor del tiempo de retención de nuevo fue afectado por las variaciones de temperatura. En este caso disminuyó hasta un rango comprendido entre los segundos **186-189**, debido probablemente a que la temperatura del horno aumentó entre 3-4 °C durante los minutos 1, 2, 3 y 14 del ciclo de medida, Figura V.2.6.7.6 y los compuestos eluyeron más rápidamente de la columna cromatográfica, de acuerdo con la teoría cinética molecular: a mayores temperaturas las partículas tendrán más velocidad permaneciendo menos tiempo en la columna. Respecto a la temperatura del preconcentrador, durante el primer minuto, como era de esperar, llegó a los 178 °C preconfigurados, y en la fase de absorción tuvo una temperatura de 38 °C. Esta alta



temperatura pudo perjudicar la absorción del benceno, ya que cuanto más caliente está el material absorbente menos analito preconcentra, dando lugar a una disminución del analito acumulado, tal y como se observa en las Figuras V.2.6.5.1 y V.2.6.7.1B.

**En suma, el aumento de la temperatura circundante del Analizador I disminuyó el tiempo de retención por el aumento de la temperatura del horno e incrementó la temperatura del preconcentrador durante la absorción del benceno, dando lugar esto último probablemente a una disminución de las lecturas del Analizador I.**

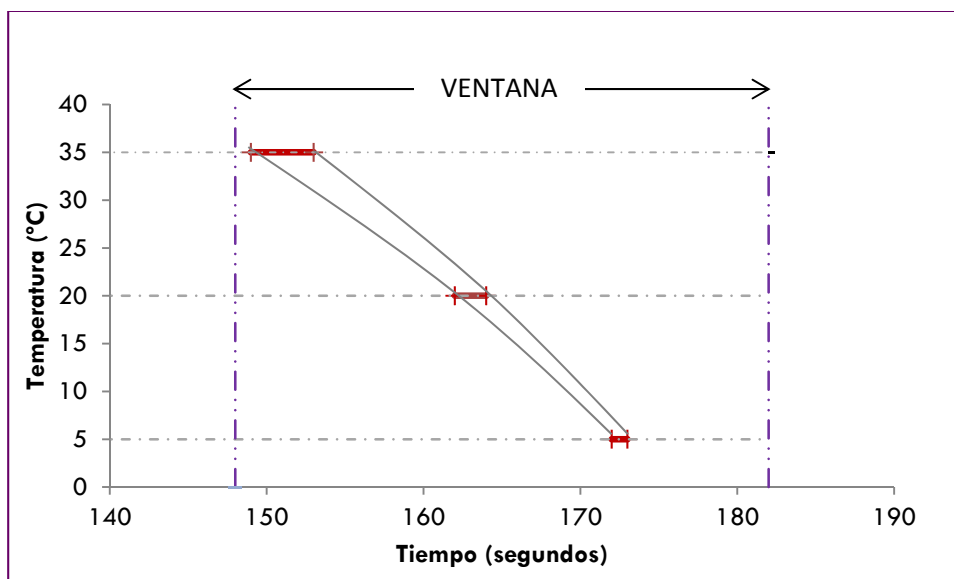
Para evitar estos efectos, se propone la implementación de un preconcentrador refrigerado como posible solución.



**Figura V.2.6.7.6 - Variación de la temperatura del horno del Analizador I a lo largo de un ciclo de medida. La línea continua de color negro corresponde a la secuencia preconfigurada por el fabricante, la cual es reproducida por el analizador cuando trabaja a una temperatura de referencia próxima a 20 °C. La línea discontinua roja representa el aumento de temperatura que el horno del Analizador I experimentó cuando la temperatura circundante fue de 35 °C. Las líneas discontinuas verticales delimitan la ventana de benceno.**

**Analizador II (Ventana: 148-182")**

El flujo del gas portador permaneció también constante a 1.5 ml/min durante todos los ensayos.



**Figura V.2.6.7.7 – Analizador II: Figura explicativa de los cambios en el tiempo de retención del benceno en función de la temperatura circundante. Las líneas verticales corresponden a los extremos de la ventana de benceno preconfigurada por el fabricante. Conforme la temperatura circundante se incrementa, el intervalo del tiempo de retención del benceno también aumenta; y ocurre al contrario si la temperatura circundante disminuye.**

A la **temperatura circundante de 20 °C**, el tiempo de retención estuvo comprendido entre los segundos 162-164. La temperatura del preconcentrador en fase de desorción alcanzó los 178 °C preconfigurados y durante la absorción se mantuvo sobre 20-22 °C.

A una **temperatura circundante próxima a 5 °C**, la concentración leída disminuyó un 79% respecto a la de referencia. El tiempo de retención aumentó, al igual que en el Analizador I, dando lugar a valores comprendidos entre los segundos 171-173. El preconcentrador en la fase de absorción permaneció a 7-8 °C. Sin embargo, la temperatura del preconcentrador en la fase de desorción sorprendentemente no logró alcanzar los 178 °C necesarios para que el proceso de desorción sea completo, sino que presentó valores máximos cercanos a 115 °C. Esto causó probablemente que la mayor parte del analito acumulado en el material absorbente no llegara a la columna

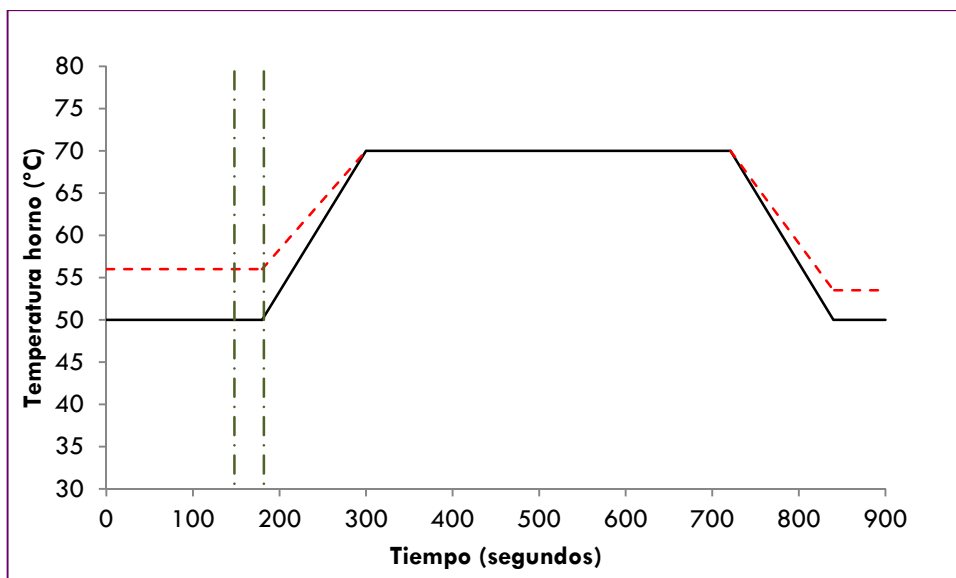
cromatográfica ni al detector, dando lugar a una disminución de la lectura (Figura V.2.6.5.3 y V.2.6.7.2 B). Tras someter al Analizador II durante tres horas (dos horas requeridas para la estabilización y una hora efectuando las medidas) a una temperatura circundante de 5 °C se aumentó de nuevo la temperatura circundante hasta 20-22 °C.

**En resumen, un descenso en la temperatura circundante aumentó el tiempo de retención, disminuyó la temperatura del preconcentrador durante la absorción y disminuyó la temperatura del preconcentrador durante la desorción. La modificación de esta última variable fue lo que dio lugar a una disminución de las lecturas del Analizador II.**

Por último, para los ensayos realizados en torno a 35 °C la concentración leída por el Analizador II también disminuyó, esta vez un 82% respecto a la lectura a la temperatura de referencia. El valor del tiempo de retención del Analizador II disminuyó hasta un rango entre 149-153" debido a que la temperatura del horno aumentó 5-6 °C, Figura V.2.6.7.8, con la consiguiente modificación de las mismas variables que provocaron este efecto en el Analizador I. Respecto a la temperatura del preconcentrador durante el primer minuto, como era de esperar, llegó a los 178 °C preconfigurados, aunque durante la fase de absorción tuvo una temperatura de 38-40 °C. Al igual que en el Analizador II, esto pudo desfavorecer la absorción del benceno, lo que dio lugar a una disminución de la cantidad de benceno acumulado y, por tanto, detectado por el PID, tal y como observamos en las Figuras V.2.6.5.3 y V.2.6.7.2 A.

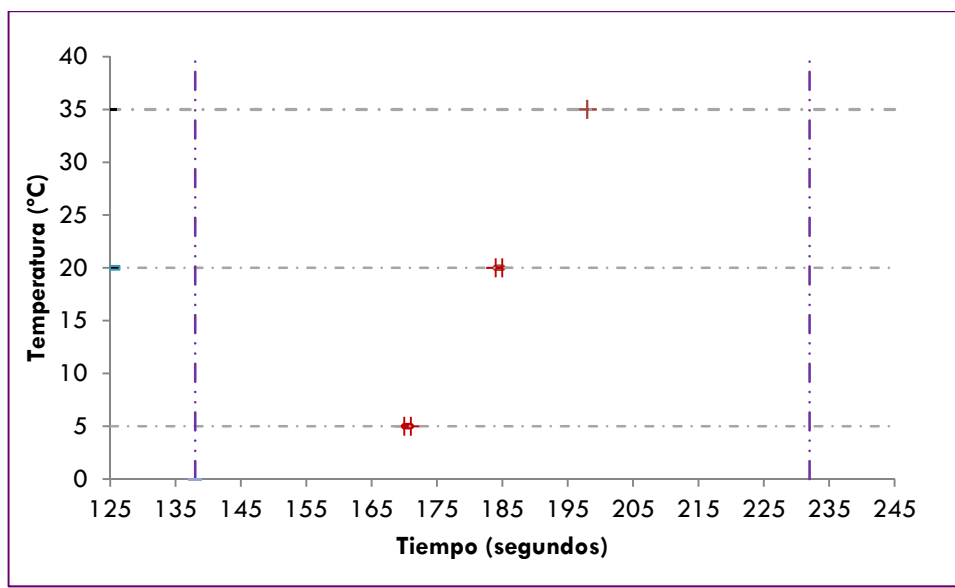
**En suma, el aumento de la temperatura circundante del Analizador II disminuyó el tiempo de retención, aumentó la temperatura del horno e incrementó la temperatura del preconcentrador durante la absorción del benceno, dando lugar esto último a una disminución de las lecturas del Analizador II.**

De nuevo, se propone la implementación de un preconcentrador refrigerado como posible solución.



**Figura V.2.6.7.8 - Variación de la temperatura del horno del Analizador II a lo largo de un ciclo de medida. La línea continua de color negro corresponde a la secuencia preconfigurada por el fabricante, la cual es reproducida exactamente por el analizador cuando trabaja a una temperatura de referencia próxima a 20 °C. La línea discontinua roja representa el aumento de temperatura que el horno del Analizador II experimentó cuando la temperatura circundante fue de 35 °C. Las líneas discontinuas verticales delimitan la ventana de benceno.**

Al someter a los equipos a temperaturas circundantes bajas, los dos analizadores se comportaron de manera distinta: El Analizador I no se vio afectado y el Analizador II sí. Por ello, se decidió evaluar un tercer Analizador del mismo modelo y de la misma marca comercial, Analizador III de aquí en adelante, cedido por la CARM. Este analizador no ha sido detallado en el Capítulo IV, por ser utilizado en un solo ensayo extra.

**Analizador III (Ventana: 138-232)**

**Figura V.2.6.7.9 – Analizador III: Figura explicativa de los cambios en los tiempos de retención del benceno en función de la temperatura circundante. Las líneas verticales corresponden a los extremos de la ventana de benceno preconfigurada por el fabricante.**

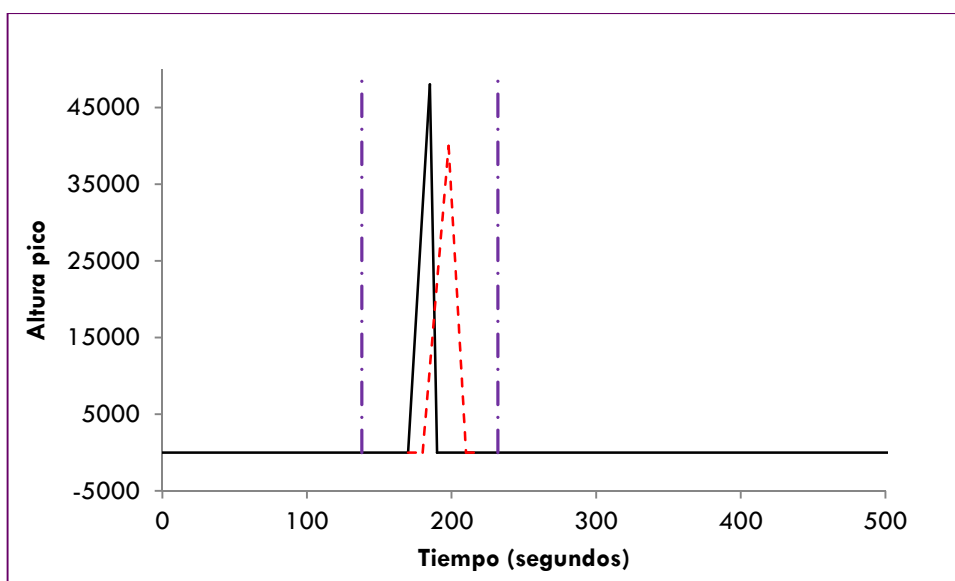
A la temperatura circundante de 20 °C, el tiempo de retención estuvo comprendido entre los segundos 184-185. El flujo del gas portador permaneció constante a 1.5 ml/min, la temperatura del preconcentrador en fase de desorción aumentó hasta 178 °C y durante la absorción se mantuvo sobre los 20-22 °C.

Al disminuir la temperatura circundante a 5 °C, la concentración leída por el equipo disminuyó, como sucedió en el Analizador II, un 27.3%. Sin embargo, el tiempo de retención no aumentó como en los anteriores equipos de medida, sino que disminuyó a 170-171". Esto fue debido a que el flujo del gas portador a través de la columna cromatográfica varió, comportamiento que no se observó ni en el Analizador I y II, aumentando de 1.5 a 1.6 ml/min. De esta manera, las moléculas llegan antes al detector. Es conocido que la velocidad de flujo de la fase móvil aumenta/disminuye a medida de que la temperatura de la columna disminuye/aumenta, a consecuencia de la disminución/aumento de la viscosidad del gas portador a temperaturas bajas/altas. Todos los cromatógrafos de temperatura programada, como es el caso, utilizan un controlador diferencial de flujo para asegurar una velocidad de flujo constante e

impedir la variación del flujo. En este sentido, la variación observada en el Analizador III da a entender que el controlador de flujo instalado no es adecuado. Por otro lado, el preconcentrador en la fase de absorción permaneció a 7-8 °C. Sin embargo, la temperatura del preconcentrador en la fase de desorción no logró alcanzar los 178 °C sino que presentó valores máximos cercanos a 125 °C. Esto causó de nuevo que parte del analito acumulado en el material absorbente no llegara a la columna cromatográfica ni al detector, dando lugar a una disminución de la lectura, al igual que ocurrió en el Analizador II, pero en este caso en menor medida, pues el preconcentrador se calentó unos 10 °C más. En este equipo también se verificó esta teoría al observarse un gran pico cromatográfico, que no correspondía a ningún analito de la muestra que se estaba analizando en ese momento, al regresar a la temperatura de 20 °C. Una vez más, el uso de un preconcentrador refrigerado podría solucionar el problema.

Al someter al Analizador III a la temperatura circundante de 35 °C, al contrario de lo esperado, la concentración leída aumentó un 45.9%. El tiempo de retención de nuevo varió de manera distinta a los Analizadores I y II, es decir, al incrementarse la temperatura aumentó el tiempo de retención a 197-198". Esto fue causado por la disminución del flujo del gas portador, 1.3 ml/min, que dio lugar a que las moléculas de benceno avanzaran más lentamente por la columna cromatográfica y tardaran más tiempo en llegar al PID. De esta manera, se amplió el tiempo de contacto entre la fase móvil y la fase estacionaria de la columna y provocó probablemente un ensanchamiento de la banda de elución. Además, de acuerdo con la teoría de la cinética molecular, un aumento de temperatura conlleva, independientemente del flujo del gas portador, un aumento de la velocidad de difusión de los compuestos: difusión paralela a la fase estacionaria o longitudinal y difusión perpendicular a la fase estacionaria. Cuando la difusión longitudinal es la componente principal, se produce un ensanchamiento de los picos cromatográficos de los compuestos. En este sentido, la pantalla del analizador muestra, además de la concentración leída y el tiempo de retención, la altura y el área integrada del pico cromatográfico de benceno para cada uno de los ciclos de medida. Como es sabido, un aumento/disminución de la concentración de analito, da lugar a un aumento/disminución proporcional de la altura, el ancho y el área del pico cromatográfico, en condiciones constantes de temperatura. El aumento del tiempo de retención observado a 35 °C dio lugar a un aumento de la anchura y a una disminución

de la altura del pico, Figura V.2.6.7.10, es decir, a un ensanchamiento del pico. Esto causó que la integración del área del pico ensanchado no fuera satisfactoria, dando lugar probablemente a un incremento erróneo de la lectura del cromatógrafo. Los analizadores tienen una configuración predeterminada para la integración del área: el inicio y el final del pico son determinados por el cálculo de la primera y la segunda derivada de la señal del PID. No obstante, es posible modificar dicha integración y configurar una integración más avanzada y ajustada al problema.



**Figura V.2.6.7.10 - Analizador III: Ensanchamiento del pico cromatográfico debido al aumento de temperatura circundante: aumento de la anchura y disminución de la altura del pico.**

Por otro lado, no hubo un aumento de la temperatura del horno como sucedió en los Analizadores I y II (Figuras V.2.6.7.4 y V.2.6.7.7). Por tanto, el incremento de las lecturas del Analizador III es originado por las variaciones del flujo del gas portador. Esto nos lleva a proponer que el controlador de flujo del gas portador en la columna cromatográfica sea mejorado.

**Simplificando, tras someter a tres equipos de medida de benceno de la misma marca comercial a ensayos idénticos de cambios de temperatura del aire que les rodea no se detecta un patrón de comportamiento común para ellos.**

### **V.2.6.8 Proyecto de Norma pr14662-3:2013**

El Proyecto de Norma establece realizar esta prueba sólo a la concentración de rango. Elimina, por tanto, la concentración de la décima parte del valor límite y no contempla una concentración próxima al valor límite, como se propone en este Trabajo.

Cabe destacar que el coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante lo define de la misma manera que la Norma, es decir, sin tener en cuenta la concentración a la temperatura de referencia, aunque en este caso las unidades de medida del mismo sí son comparables con el criterio de aceptación, ya que el Proyecto de Norma establece el siguiente criterio:  $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{K}$ , que al compararlo con el establecido en la Norma vigente para la concentración de rango,  $0.2 \%/K$ , resulta el mismo valor.

Por último, se detecta un error en la definición del coeficiente de sensibilidad a la temperatura circundante, dado que utiliza en el denominador de la ecuación como unidad de temperatura el grado Celsius cuando debería ser el grado Kelvin.



#### **V.2.6.9 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL GAS DE MUESTRA**

Como se indicó anteriormente, esta prueba no la contempla la Norma ni tampoco el Proyecto de Norma, pero se ha considerado de interés su inclusión en el Ensayo de Aprobación de Tipo. Tal como se indica en el título se pretende evaluar la posible influencia de la temperatura del gas de muestra sobre el proceso de medida de los analizadores. Por razones logísticas solo se ha llevado a cabo esta experiencia con el Analizador I.

El procedimiento operativo llevado a cabo es el mismo que el propuesto en el apartado V.2.6.6, esto es:

1. Se estabiliza la instalación de atmósferas controladas a  $20\pm 2$  °C (referencia) y se toman cuatro medidas individuales para dos concentraciones: la correspondiente al 80% del máximo del rango de certificación y el valor límite.

2. Se disminuye la temperatura de la muestra hasta 5 °C, y una vez estabilizada, se registran cuatro medidas individuales a las dos concentraciones citadas en el punto 1.

3. Se restablece la temperatura a  $20\pm 2$  °C y se vuelven a tomar 4 medidas de ambas concentraciones.

4. Se aumenta la temperatura del gas de muestra a 35 °C y se registran cuatro medidas para cada nivel de concentración.

5. Se repite el punto 3 anterior.

Tras cada cambio de temperatura se dejan 2 horas de estabilización.

Para llevar a cabo esta experiencia es necesario disponer de dos cámaras. En la primera se introduce el analizador que se mantiene entre  $20\pm 2$  °C en todas las experiencias, y en la segunda, el gas de muestra que se introduce en el analizador se estabiliza a las temperaturas de 5, 20 y 35 °C.

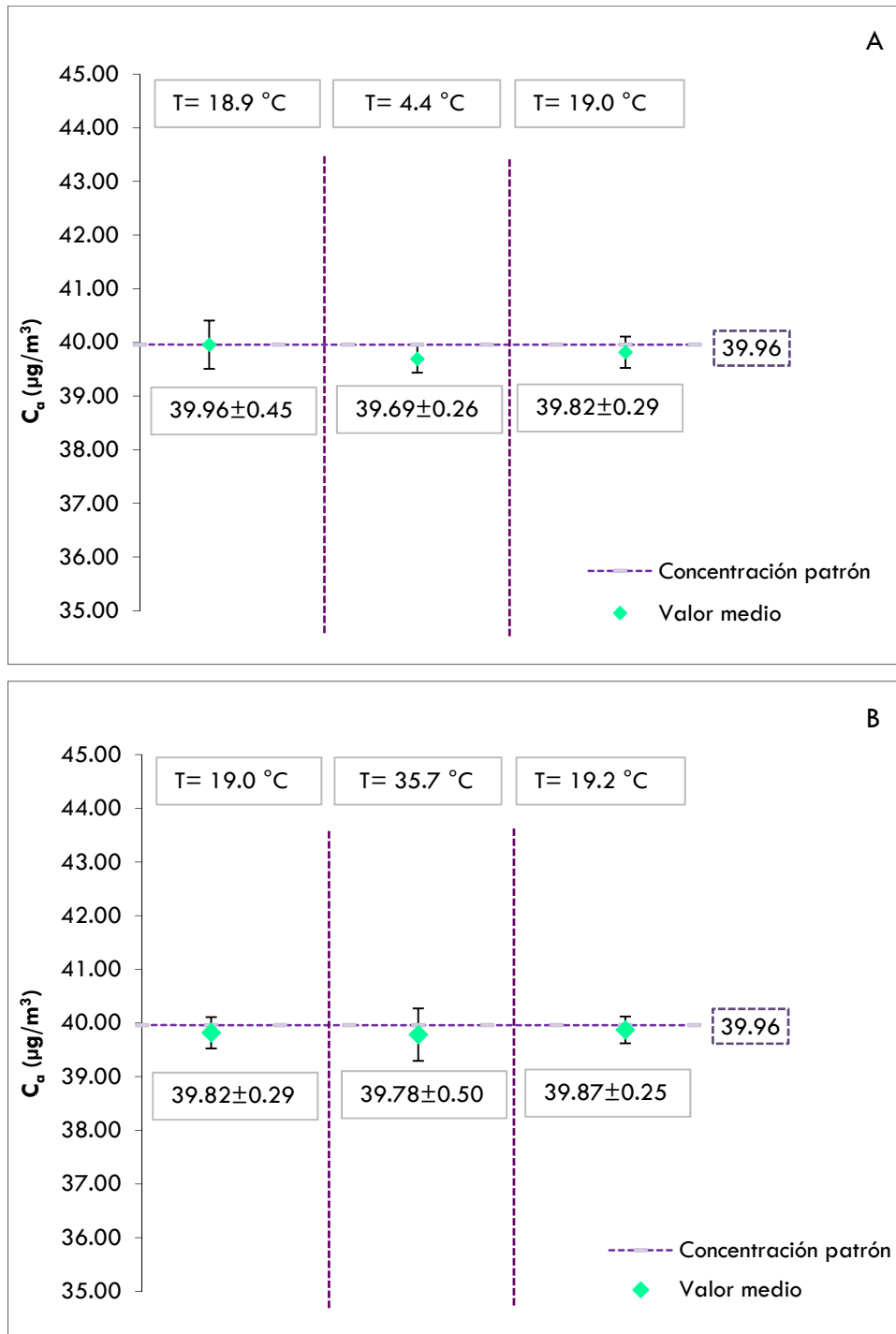
Al igual que en la prueba de la Temperatura circundante se proponen dos coeficientes de sensibilidad  $b_{Tm}$  para tener en cuenta la concentración a la temperatura de referencia:

$$b_{Tm\acute{a}x} = \frac{\left| \bar{C}_{a_{Tm\acute{a}x}} - \bar{C}_{a_{Tref}} \right|}{\bar{C}_{a_{Tref}} \cdot |T_{m\acute{a}x} - T_{ref}|} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2.6.9.1})$$

$$b_{Tm\text{min}} = \frac{\left| \bar{C}_{a_{Tm\text{min}}} - \bar{C}_{a_{Tref}} \right|}{\bar{C}_{a_{Tref}} \cdot |T_{ref} - T_{\text{min}}|} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2.6.9.2})$$

de los dos valores obtenidos se selecciona el más desfavorable para compararlo con el criterio de aceptación, que en este caso se propone  $\pm 0.1\%/K$ .

En las Figuras V.2.6.9.1 y V.2.6.9.2 se indican los resultados obtenidos para el Analizador I:

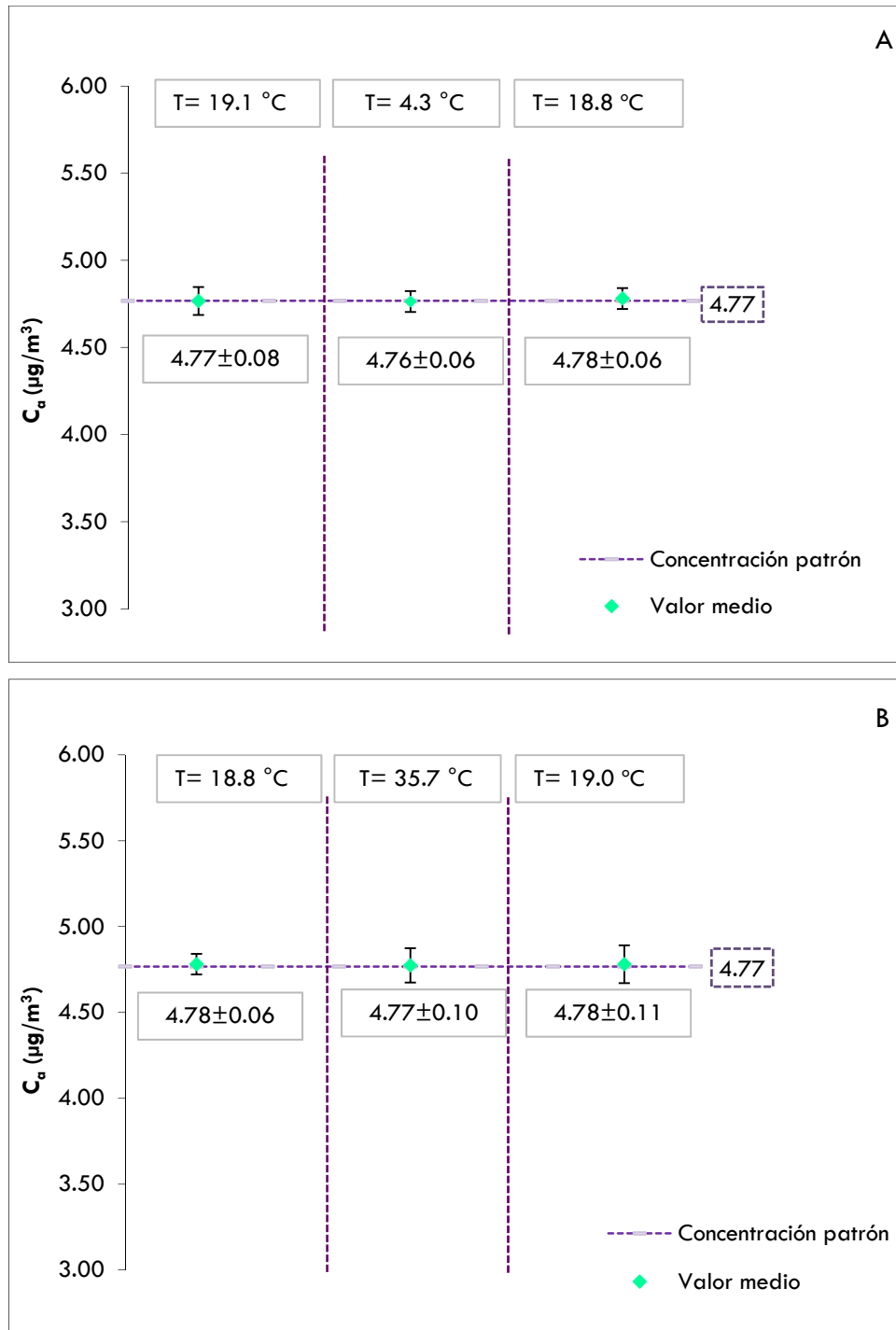


**Figura V.2.6.9.1 - Respuesta a la Temperatura de muestra del Analizador I:**

**A)  $T_{\min}$  y B)  $T_{\max}$ , ambas para la concentración patrón de 39.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**



**Figura V.2.6.9.7 - Respuesta a la Temperatura de muestra del Analizador I:**

**A)  $T_{\text{mín}}$  y B)  $T_{\text{máx}}$ , ambas para la concentración patrón de  $4.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

**Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

**Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las medidas.**

**Tabla V.2.6.9.1 – Resultados obtenidos al someter al Analizador I al ensayo de la Influencia de la Temperatura de muestra para las concentraciones de benceno próximas al rango y al valor límite.**

ANALIZADOR I	T <sub>ref</sub>	T <sub>mín</sub>	T <sub>ref</sub>	T <sub>máx</sub>	T <sub>ref</sub>
T de muestra, (°C)	18.9	4.4	19.0	35.7	19.2
C <sub>p</sub> , (µg/m <sup>3</sup> )	39.96				
C̄ <sub>a</sub> , (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	A:39.96 (0.45)	X <sub>1</sub> :39.69 (0.26)	39.82 (0.29)	X <sub>2</sub> :39.78 (0.5)	39.87 (0.25)
b <sub>Tm máx</sub> , (%/K) (Ec. 2.6.7.1)					0.03
b <sub>Tm mín</sub> , (%/K) (Ec. 2.6.7.2)					0.05
Err rel, (A-X)/A, (%)	0.664		0.437		
<b>Criterio de aceptación</b>	<b>≤±0.1 (%/K)</b>				
T de muestra, (°C)	19.1	4.3	18.8	35.7	19.0
C <sub>p</sub> , (µg/m <sup>3</sup> )	4.77				
C̄ <sub>a</sub> , (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	A:4.77 (0.08)	X <sub>1</sub> :4.76 (0.06)	4.78 (0.06)	X <sub>2</sub> :4.77 (0.10)	4.78 (0.11)
b <sub>Tm máx</sub> , (%/K) (Ec. 2.6.7.1)					0.01
b <sub>Tm mín</sub> , (%/K) (Ec. 2.6.7.2)					0.00
Err rel, (A-X)/A, (%)	0.073		-0.146		
<b>Criterio de aceptación</b>	<b>≤±0.1 (%/K)</b>				

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Como se observa, el **Analizador I verifica el criterio de aceptación** establecido en la propuesta para las dos concentraciones ensayadas. Por tanto, se puede considerar que probablemente en este equipo de medida el aire a analizar se acondiciona térmicamente cuando se introduce en el equipo y, por consiguiente, la concentración leída no sufre modificaciones con la temperatura de muestra, tal y como se podría esperar al aplicar la ley de los gases perfectos.

## V.2.7 DEPENDENCIA DEL VOLTAJE

### V.2.7.1 Definición

Aunque la Norma UNE EN 14662-3 no define esta característica de funcionamiento, se deduce que el objetivo es evaluar si las posibles variaciones del voltaje de la red eléctrica influyen en las lecturas de los analizadores. Las concentraciones de ensayo son las correspondientes a la décima parte del valor límite ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y alrededor del 70 al 90% de máximo del rango de certificación del benceno ( $35\text{-}45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

### V.2.7.2 Ecuaciones y parámetros

La Norma establece la Dependencia del Voltaje,  $b_V$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{V}$ ), mediante la ecuación siguiente:

$$b_V = \frac{|\bar{C}_{a_{V\text{máx}}} - \bar{C}_{a_{V\text{mín}}}|}{\Delta V} \quad (\text{ec.V.2.7.2.1})$$

donde  $\bar{C}_{a_{V\text{máx}}}$  y  $\bar{C}_{a_{V\text{mín}}}$  son las medias de las medidas individuales ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en los voltajes máximo,  $V_{\text{máx}}$ , y mínimo,  $V_{\text{mín}}$ , respectivamente, especificados por el fabricante, y  $\Delta V$  es la diferencia de dichos voltajes.

### V.2.7.3 Procedimiento operativo

Según la Norma, los voltajes mínimo y máximo utilizados deben ser los especificados por el fabricante, en este caso 210 y 230 V.

Para llevar a cabo esta prueba es necesario utilizar un regulador del voltaje de la red a la entrada del analizador que permita obtener y estabilizar los valores citados, descrito en el Capítulo IV. Se registran cuatro medidas individuales para cada voltaje y concentración. El voltaje de referencia recomendado por el fabricante, y utilizado en todas las pruebas de la Norma, es 220 V.

#### V.2.7.4 Criterios de aceptabilidad

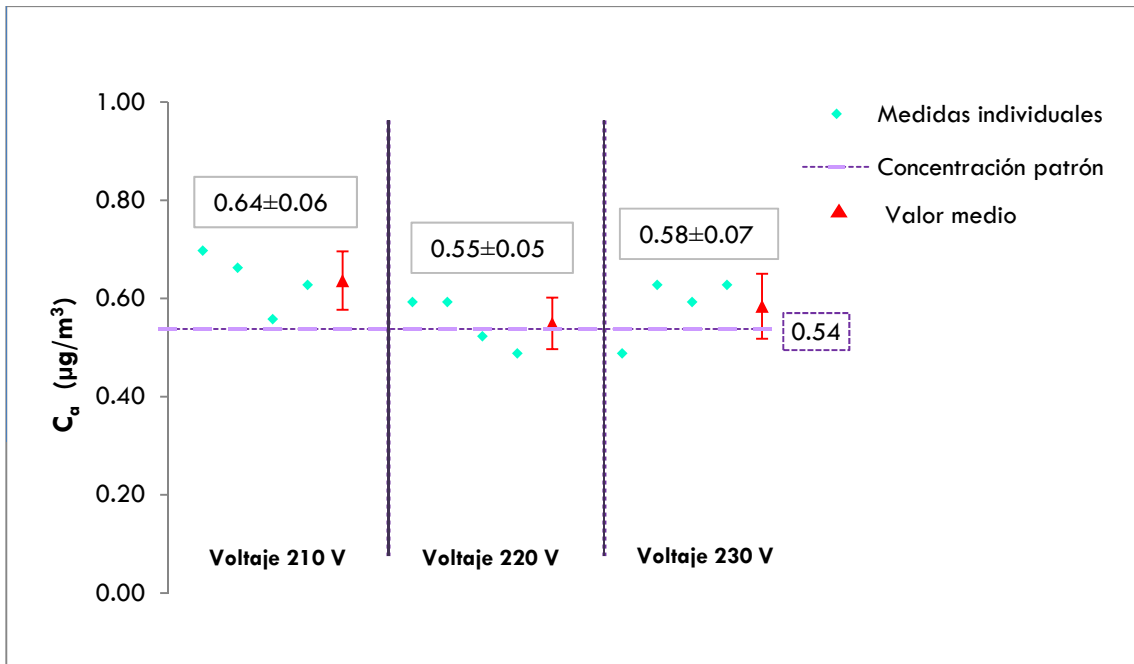
El valor máximo permitido por la Norma para la dependencia del voltaje eléctrico es de  $|0.2| \%/V$  para la concentración de rango. Como puede observarse, las unidades del criterio son diferentes a las correspondientes del  $b_V$  (ecuación V.2.7.2.1), por lo cual, no son comparables. Cabe recordar que el valor de ensayo ( $\frac{u}{C_a} \cdot 100$ , ecuación V.1.2.2.2), sólo es aplicable cuando la unidad de medida del criterio de aceptación es el %, por lo que éste no es el caso y, además, tampoco serían comparables. Por consiguiente, para obtener un valor de  $b_V$  en  $\%/V$  la única opción es dividir por la concentración patrón y multiplicar por cien, quedando la ecuación V.2.7.2.1 tal y como sigue:

$$b^*_V = \frac{|\overline{C}_{a_{V_{\max}}} - \overline{C}_{a_{V_{\min}}}|}{C_p \cdot \Delta V} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.7.4.1})$$

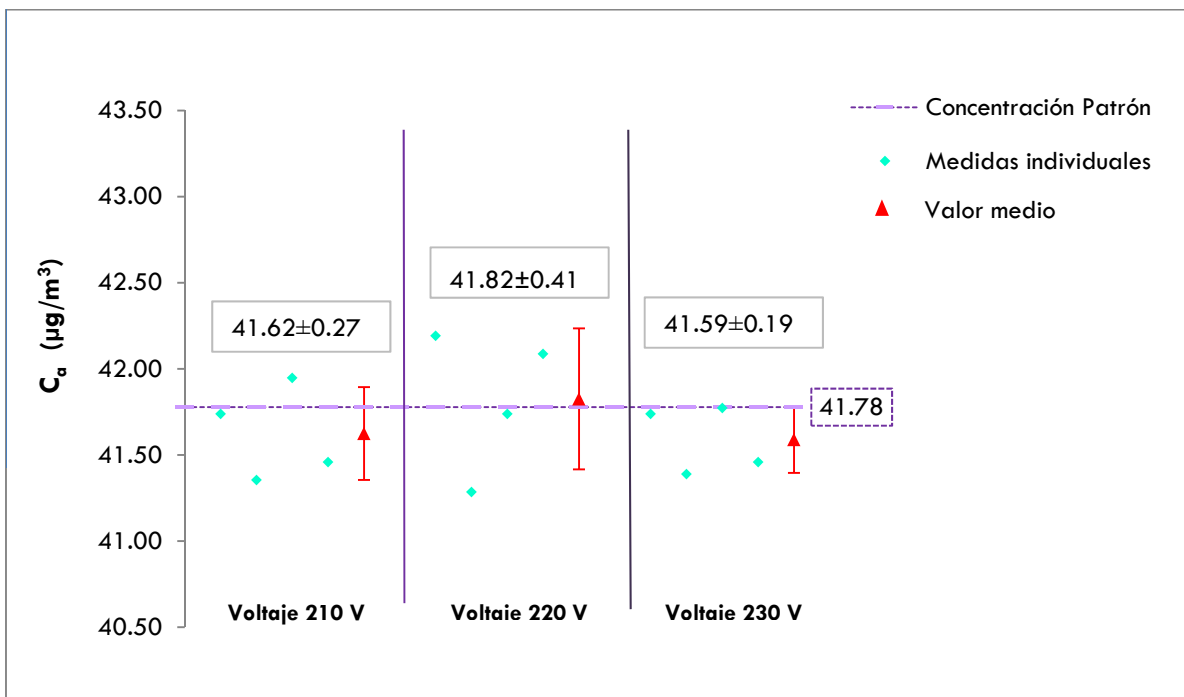
Teniendo en cuenta el criterio de aceptación y la máxima diferencia de voltajes establecida (20 V) se obtiene una desviación relativa máxima de la concentración del 4%. La Norma no establece ningún criterio de aceptabilidad para la concentración de la décima parte del valor límite ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

#### V.2.7.5 Resultados de la prueba y aceptabilidad

En la Figuras V.2.7.5.1 a V.2.7.5.4 se representan los resultados obtenidos para los dos analizadores evaluados. Se indican las medidas individuales, los valores medios con un intervalo de confianza del 95% y la concentración patrón de benceno utilizada.



**Figura V.2.7.5.1 – Medidas individuales y medias obtenidas en la prueba de la Influencia del Voltaje eléctrico para el Analizador I, para la concentración patrón de 0.54 µg/m³, próxima a la décima parte del valor límite.**



**Figura V.2.7.5.2 – Medidas individuales y medias obtenidas en la prueba de la Influencia del Voltaje eléctrico para el Analizador I, para la concentración patrón de 41.78 µg/m³ (dentro del 70-90% del rango de certificación).**





En la Tabla V.2.7.5.1 se resumen los resultados relevantes de las Figuras V.2.7.5.1 a V.2.7.5.4. Como se observa, los dos analizadores cumplen con el criterio de aceptabilidad para el valor de rango.

**Tabla V.2.7.5.1 – Resultados de la prueba de la Dependencia del Voltaje eléctrico.**

Voltaje (V)	Analizador I			
	1/10 valor límite		Rango	
	210	230	210	230
Concentración leída media, ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	0.64 (0.06)	0.58 (0.07)	41.46 (0.27)	41.59 (0.19)
$b^*_{v_r}$ , (%/V) <sup>2</sup>	0.488		0.004	
Criterio de aceptabilidad	La Norma no lo asigna		0.2 %/V	
Voltaje (V)	Analizador II			
	1/10 valor límite		Rango	
	210	230	210	230
Concentración leída media, ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	0.53 (0.02)	0.54 (0.01)	41.66 (0.34)	42.09 (0.92)
$b^*_{v_r}$ , (%/V) <sup>2</sup>	0.051		0.079	
Criterio de aceptabilidad	La Norma no lo asigna		0.2 %/V	

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

<sup>2</sup> Calculado mediante la ecuación V.2.7.4.1.

Como se observa en la Tabla V.2.7.5.1, **los dos analizadores evaluados cumplen el criterio de funcionamiento para el valor de rango**. Dado que no se establece el criterio de aceptabilidad para la concentración correspondiente a la décima parte del valor límite, no se puede valorar el comportamiento de los analizadores en este nivel. Esta cuestión se aborda en el siguiente apartado.

### V.2.7.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

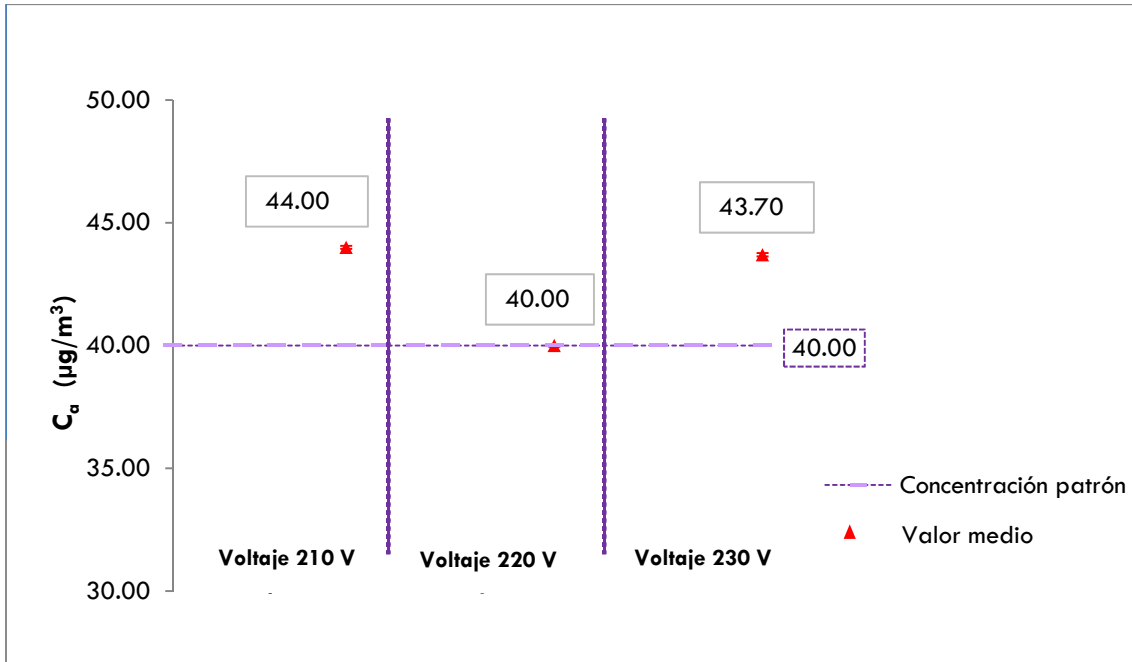
A partir de los resultados de las pruebas y del estudio de los parámetros definidos en la Norma se ha considerado conveniente proponer modificaciones sobre los aspectos siguientes:

- Nueva definición del parámetro Dependencia del Voltaje.
- Uniformidad entre la Dependencia del Voltaje y el criterio de aceptabilidad.

- Establecer un criterio de aceptabilidad para la concentración de 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Llevar a cabo la prueba para una concentración próxima al valor límite (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y establecer también el criterio de aceptabilidad.

Como indica la ecuación 2.7.2.1, la Dependencia del Voltaje mide la desviación de las concentraciones a los dos voltajes extremos establecidos por el fabricante de los analizadores. Pero la aplicación de esta expresión puede dar origen a resultados que no detectan adecuadamente posibles desviaciones.

Para aclarar este planteamiento se han representado en la Figura V.2.7.6.1 resultados hipotéticos de la prueba del voltaje (basados en las experiencias reales de las Figuras V.2.7.5.1 y V.2.7.5.2), donde se observa que la desviación de las concentraciones para los voltajes extremos es irrelevante (0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pero, por el contrario, las desviaciones respecto al voltaje de referencia son significativas (4.0 y 3.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para 210 y 230 V, respectivamente). Como se deduce del ejemplo, estas situaciones se producen cuando la concentración correspondiente al voltaje de referencia (generalmente 220 V) tiene un valor mayor o menor que las correspondientes a los dos voltajes extremos.



**Figura V.2.7.6.1 – Resultados hipotéticos del comportamiento de los analizadores de benceno ante variaciones del Voltaje eléctrico.**

En este caso ocurre que la diferencia entre los valores extremos ( $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que corresponde a  $0.04\%/V$ , es muy pequeña, mientras que tomando como valor de referencia el correspondiente al valor de  $220 \text{ V}$  resulta que para los voltajes mínimo ( $210 \text{ V}$ ) y máximo ( $230 \text{ V}$ ) se obtienen variaciones del  $1\%/V$  y  $0.9\%/V$ , respectivamente, significativamente superiores al anterior.

Para evitar esta incoherencia, se propone descomponer la ecuación 2.7.2.1 en las ecuaciones V.2.7.6.1 y V.2.7.6.2, que tienen en cuenta las desviaciones respecto a la concentración en el voltaje de referencia:

$$b_{V_{\text{máx}}} = \frac{|\bar{C}_{a_{V_{\text{máx}}}} - \bar{C}_{a_{V_{\text{ref}}}}|}{\bar{C}_{a_{V_{\text{ref}}}} \cdot (V_{\text{máx}} - V_{\text{ref}})} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.7.6.1})$$

$$b_{V_{\text{mín}}} = \frac{|\bar{C}_{a_{V_{\text{mín}}}} - \bar{C}_{a_{V_{\text{ref}}}}|}{\bar{C}_{a_{V_{\text{ref}}}} \cdot (V_{\text{ref}} - V_{\text{mín}})} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.7.6.2})$$

De esta manera, al efectuar la prueba a  $V_{m\acute{a}x}$ ,  $V_{m\acute{i}n}$  y  $V_{ref}$  se dispone de dos valores de  $b_V$  ( $b_{V_{m\acute{a}x}}$  y  $b_{V_{m\acute{i}n}}$ ) que deben estar limitados mediante criterios de aceptabilidad, que se comentan más adelante.

Otro aspecto a destacar es la **falta de uniformidad del parámetro  $b_V$  de la ecuación V.2.7.2.1, expresado como  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{V}$ , con el criterio de aceptabilidad, definido como porcentaje de desviación de las concentraciones por unidad de voltaje ( $\%/V$ )**, lo que impide su comparación directa, como fue comentado en el apartado V.2.7.4. Además, el valor de ensayo calculado con la ecuación V.1.2.2.2 tampoco es útil en este caso. Por consiguiente, para determinar si los analizadores ensayados cumplían el criterio de aceptación, tal y como se observa en la Tabla V.2.7.5.1, se tuvo que adoptar la siguiente modificación del parámetro de la Dependencia del voltaje:

$$b^*_V = \frac{|\bar{C}_{a_{V_{m\acute{a}x}}} - \bar{C}_{a_{V_{m\acute{i}n}}}|}{C_p \cdot \Delta V} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.7.4.1})$$

Para evitar tal ambigüedad, las ecuaciones de  $b_V$  propuestas (ecuaciones V.2.7.6.1 y V.2.7.6.2) se han definido de modo que sean compatibles directamente con el criterio de aceptabilidad (esto es,  $\%/V$ ).

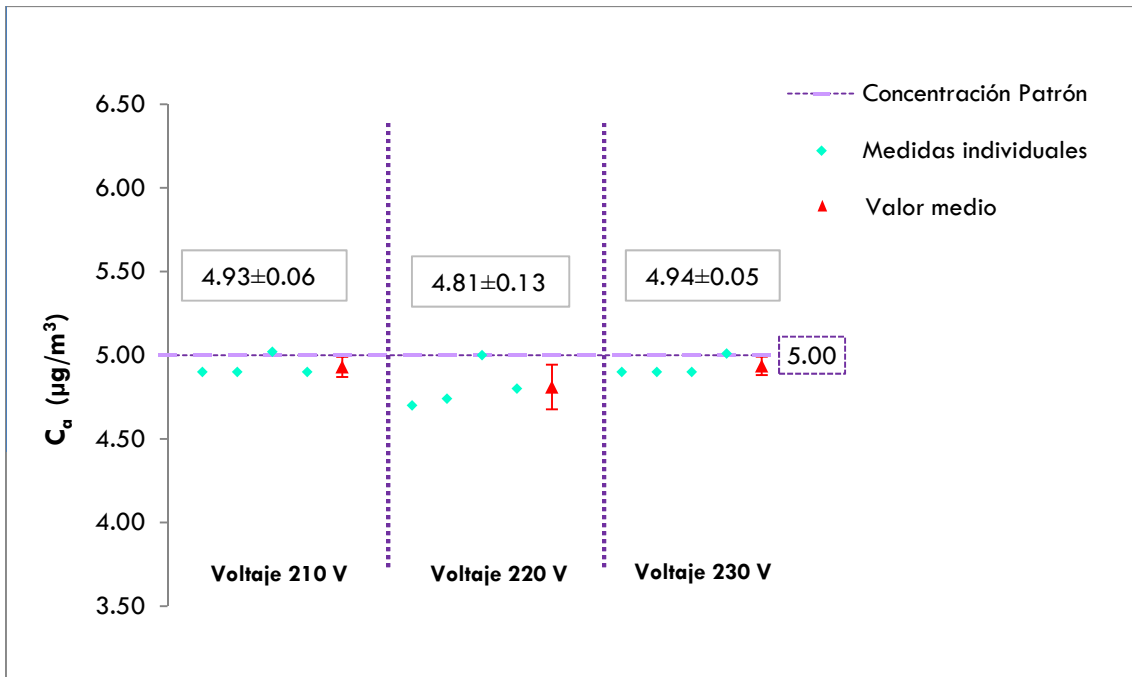
Como se comentó anteriormente, **la Norma define el criterio de aceptabilidad para la concentración de rango** (próxima a  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y no lo hace para  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a pesar de proponer que se realice la prueba a dicha concentración. **Sobre el criterio de aceptabilidad establecido para el nivel de rango ( $0.2\%/V$ )**, la primera cuestión que se plantea aquí es si se estima razonable, y se cree que lo es, dado que si se tiene en cuenta que las variaciones habituales del voltaje de la red no superan el intervalo 210-230 V, la desviación de este parámetro no superaría 10 V, respecto a la referencia, lo que originaría una desviación de la concentración del 2%. Las máximas desviaciones encontradas en los dos analizadores aquí utilizados, han sido de 0.05 y 0.07%/V (que corresponden a 0.5 y 0.7%, respectivamente) por lo que el valor indicado por la Norma,  $0.2\%/V$ , se estima adecuado.

**Con relación a las desviaciones encontradas para las concentraciones próximas a  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$**  son 0.64 y 1.59 %/V para el Analizador I y 0.18 y 0.27%/V para el Analizador II. Así, para una desviación de 10 V se producen variaciones desde 1.8 a 15.9%, lo que demuestra que la influencia de las variaciones de voltaje no es uniforme y, además, es tanto más patente cuanto menor es la concentración. Por consiguiente, la adopción en este caso del criterio de aceptación anterior (2% o 0.2%/V) para este nivel de concentración no resultaría adecuada, dado que ninguno de los analizadores superaría el criterio de aceptabilidad, aunque el comportamiento de los mismos se considera razonable. Por ello, se considera que el criterio de aceptación para la concentración de la décima parte del valor límite debe ser mayor que las desviaciones encontradas. Esta cuestión se volverá a comentar cuando se indiquen los resultados para concentraciones próximas a  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

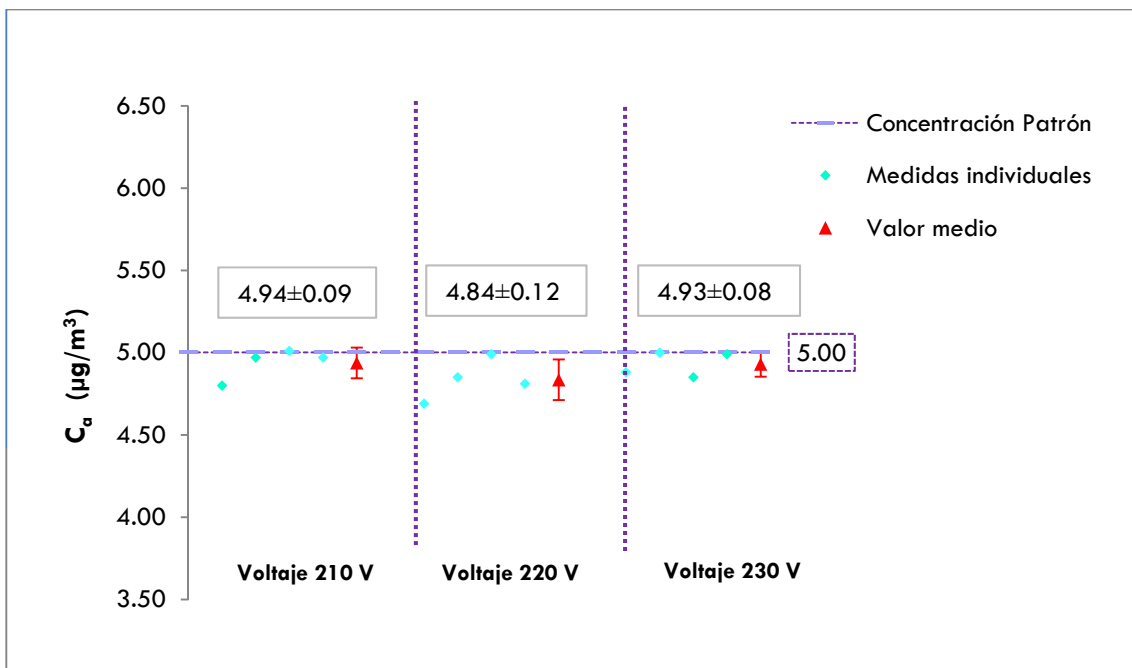
Además de las concentraciones propuestas en la prueba, se estima conveniente evaluar el comportamiento de los analizadores en el valor límite, al ser un nivel habitual y representativo de la calidad ambiental.

#### **V.2.7.7 Resultados de los ensayos propuestos**

En las Figuras V.2.7.7.1 y V.2.7.7.2 se muestran los resultados obtenidos al evaluar la influencia del voltaje en las lecturas de los Analizadores I y II, respectivamente, para una concentración de benceno próxima al valor límite.



**Figura V.2.7.7.1 - Medidas individuales y medias obtenidas en la prueba adicional para determinar la influencia del voltaje eléctrico en el Analizador I, para la concentración del valor límite.**



**Figura V.2.7.7.2 - Medidas individuales y medias obtenidas en la prueba adicional para determinar la influencia del voltaje eléctrico en el Analizador II, para la concentración del valor límite.**

**Tabla V.2.7.7.1 – Efecto del voltaje eléctrico de la red sobre la respuesta de los Analizadores I y II a la concentración del valor límite.**

<b>Analizador I</b>			
<b>Concentración patrón: 5 µg/m<sup>3</sup></b>			
<b>Voltaje (V)</b>	<b>210</b>	<b>220</b>	<b>230</b>
<b>Concentración leída media (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	4.93 (0.06)	4.81 (0.13)	4.94 (0.05)
<b>b<sub>Vmáx</sub> (%/V)</b>	0.21		
<b>b<sub>Vmín</sub> (%/V)</b>	0.23		
<b>Analizador II</b>			
<b>Concentración patrón: 5 µg/m<sup>3</sup></b>			
<b>Voltaje (V)</b>	<b>210</b>	<b>220</b>	<b>230</b>
<b>Concentración leída media (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	4.94 (0.09)	4.84 (0.12)	4.93 (0.08)
<b>b<sub>Vmáx</sub> (%/V)</b>	0.20		
<b>b<sub>Vmín</sub> (%/V)</b>	0.21		

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Como se observa en la Tabla V.2.7.7.1, ambos analizadores están afectados de forma similar por la variación del voltaje, siendo el valor de la influencia intermedio a los obtenidos con las concentraciones de rango (40 µg/m<sup>3</sup>) y la décima parte del valor límite (0.5 µg/m<sup>3</sup>). Para comentar el comportamiento general de los analizadores a esta prueba se recogen en la Tabla V.2.7.7.2 los valores de todas las experiencias, lo que va a servir también para proponer criterios de aceptabilidad para cada nivel de concentración.

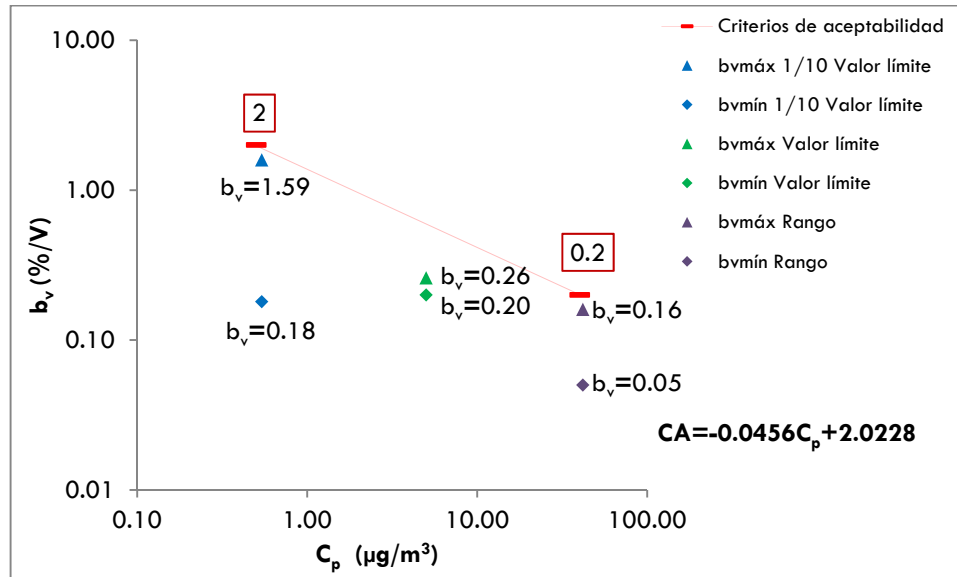
**Tabla V.2.7.7.2 – Valores de la Dependencia del Voltaje eléctrico de los Analizadores I y II a las concentraciones de la décima parte del valor límite, del valor límite y entre el 70-90% del rango de certificación.**

	<b>Analizador I</b>			<b>Analizador II</b>		
	<b>0.54</b>	<b>5.00</b>	<b>41.78</b>	<b>0.49</b>	<b>5.00</b>	<b>41.68</b>
<b>C<sub>p</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>						
<b>b<sub>Vmáx</sub> (%/V)</b>	0.64	0.26	0.06	0.18	0.20	0.16
<b>b<sub>Vmín</sub> (%/V)</b>	1.59	0.25	0.05	0.27	0.21	0.00

Los coeficientes de la Dependencia al Voltaje eléctrico van disminuyendo al aumentar la concentración. Para establecer el criterio de aceptación se ha representado



en la Figura V.2.7.7.3 los valores máximos y mínimos de  $b_{V_{m\acute{a}x}}$  y  $b_{V_{m\acute{i}n}}$  de los Analizadores I y II frente a las concentraciones patrón generadas.



**Figura V.2.7.7.3 – Valores de  $b_{V_{m\acute{a}x}}$  y  $b_{V_{m\acute{i}n}}$  máximos y mínimos encontrados para**

**los Analizadores I y II para las tres concentraciones ensayadas (aproximadamente 0.5, 5 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Se destacan en rojo los criterios de aceptabilidad, CA, establecidos para las concentraciones de 0.5, 5 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

Teniendo en cuenta los resultados razonables de los analizadores en esta prueba, se ha considerado conveniente adoptar un criterio de aceptación que aumente al disminuir la concentración. Para ello, teniendo en cuenta la Figura V.2.7.7.3, se utilizan los valores extremos siguientes: 0.2%/V para la concentración de rango y 2%/V para la décima parte del valor límite, observándose que al unir ambos puntos mediante una recta (en escala logarítmica) todos los valores encontrados están por debajo de la misma, por lo que se ha considerado idóneo proponer un criterio de aceptación variable, en función de la concentración:

$$CA = -0.046 \cdot C_p + 2.02 \quad (\text{ec. 2.7.6.3})$$

donde CA es el criterio de aceptación a la concentración de ensayo  $C_p$ .

### V.2.7.8 Proyecto de norma prEN 14662-3:2013

El Proyecto de Norma establece como única concentración de ensayo una comprendida entre el 70-80% del máximo del rango certificación. Por consiguiente, no tiene en cuenta la concentración de la décima parte del valor límite.

El coeficiente de dependencia del voltaje,  $b_V$ , se determina de la misma manera que la Norma vigente, pero el criterio de aceptación se establece en  $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{V}$ , lo que posibilita la comparación de ambos parámetros al disponer de las mismas unidades de medida. Teniendo en cuenta este criterio de aceptación y la diferencia de voltajes establecida (20 V), se obtiene que la máxima desviación relativa a la concentración de rango es del 4%, que coincide con la permitida por la Norma.

## V.2.8 INTERFERENCIAS

### V.2.8.1 Definición y parámetros

Según la Norma UNE EN 14662-3:2006, “la cromatografía de gases para la determinación de benceno en aire puede presentar interferencia por la presencia de ciertas sustancias en aire ambiente, que pueden tener efectos positivos o negativos sobre las lecturas del analizador”.

La Norma define interferencia como “la respuesta del analizador a los interferentes” e interferente como “el componente gaseoso individual en el aire muestreado, diferente al benceno, que afecta la señal de salida del analizador”. Propone evaluar la influencia de las sustancias relacionadas en la Tabla V.2.8.1.1, donde se indican las concentraciones de ensayo y los métodos de incorporación a la corriente de aire de dichos componentes.

**Tabla V.2.8.1.1 – Componentes establecidos en la Norma UNE EN 14662-3:2006 como potenciales interferentes en la medida de benceno, concentraciones de ensayo y método de incorporación a la corriente de aire.**

INTERFERENTE	CONCENTRACIÓN DE ENSAYO	MÉTODO DE INCORPORACIÓN
Ozono	180 µg/m <sup>3</sup>	Generador de ozono
H <sub>2</sub> O	20% y 80% de HR a P y T <sup>a</sup> normalizadas	Equipo de Humidificación
*Mezcla de compuestos orgánicos	3-10 µg/m <sup>3</sup>	Botella de mezcla a presión

\*Los componentes de la mezcla de compuestos orgánicos se indican en la Tabla V.2.8.6.1.

### V.2.8.2 Criterios de aceptabilidad

Los criterios de aceptabilidad establecidos por la Norma se indican en la Tabla V.2.8.2.1.

**Tabla V.2.8.2.1 – Criterios de aceptabilidad para los interferentes señalados en la Norma.**

<b>GAS o VAPOR</b>	<b>CRITERIO DE ACEPTABILIDAD*</b>
Ozono	$b_{O_3} <  5 \%$
H <sub>2</sub> O (20% y 80% Humedad Relativa)	$b_{hr} <  4 \%$
Mezcla de compuestos orgánicos	$b_{Corg} <  5 \%$

\*Las definiciones de los parámetros que se utilizan en los criterios de aceptabilidad se indican en los respectivos apartados de los interferentes.

### **V.2.8.3 Resultados de los ensayos y aceptabilidad**

En los apartados V.2.8.4, V.2.8.5 y V.2.8.6 se describen los resultados obtenidos para cada interferente.

#### V.2.8.4 EL OZONO COMO INTERFERENTE

##### Ecuaciones y parámetros

La Influencia del Ozono,  $b_{O_3}$ , se determina mediante:

$$b_{O_3} = \frac{|\overline{C_{aO_3}} - \overline{C_a}|}{C_{\text{int},O_3}} \quad (\text{ec. V.2.8.4.1})$$

donde  $\overline{C_{aO_3}}$  es la media de las medidas individuales de benceno cuando la concentración de ozono es  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $C_{\text{int},O_3}$ ) y  $\overline{C_a}$  es la media de las medidas individuales de benceno sin ozono.

La incertidumbre debida a la Interferencia del Ozono,  $u_{O_3}$ , se calcula mediante la siguiente ecuación:

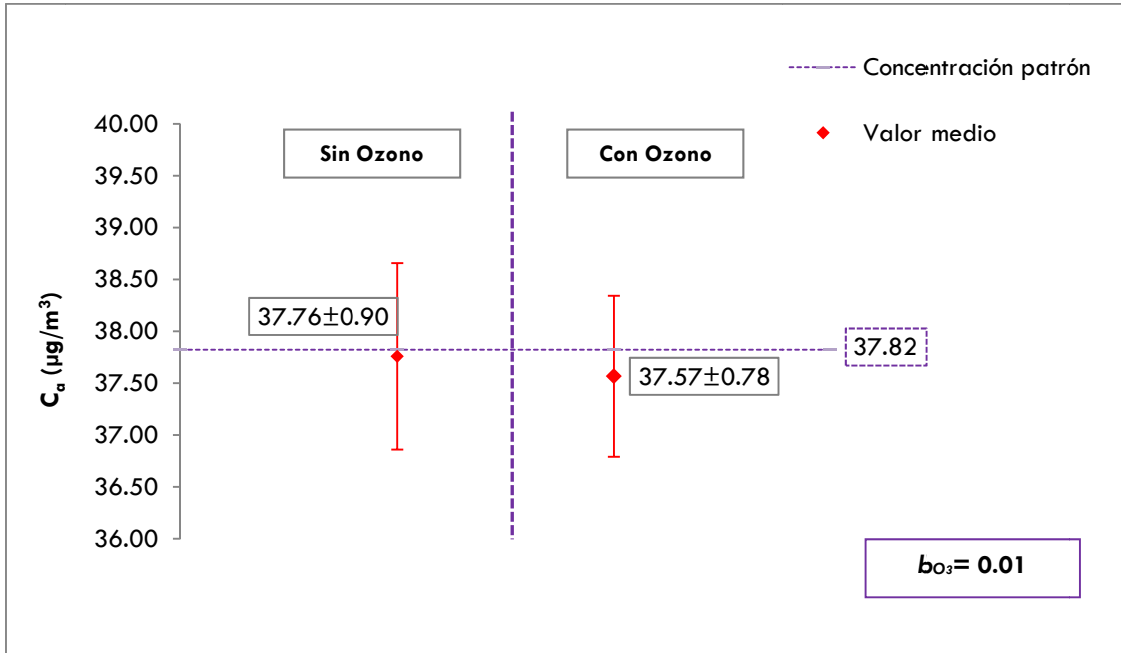
$$u_{O_3} = \frac{|\overline{C_{aO_3}} - \overline{C_a}|}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.2.8.4.2})$$

##### Procedimiento operativo y resultados del ensayo

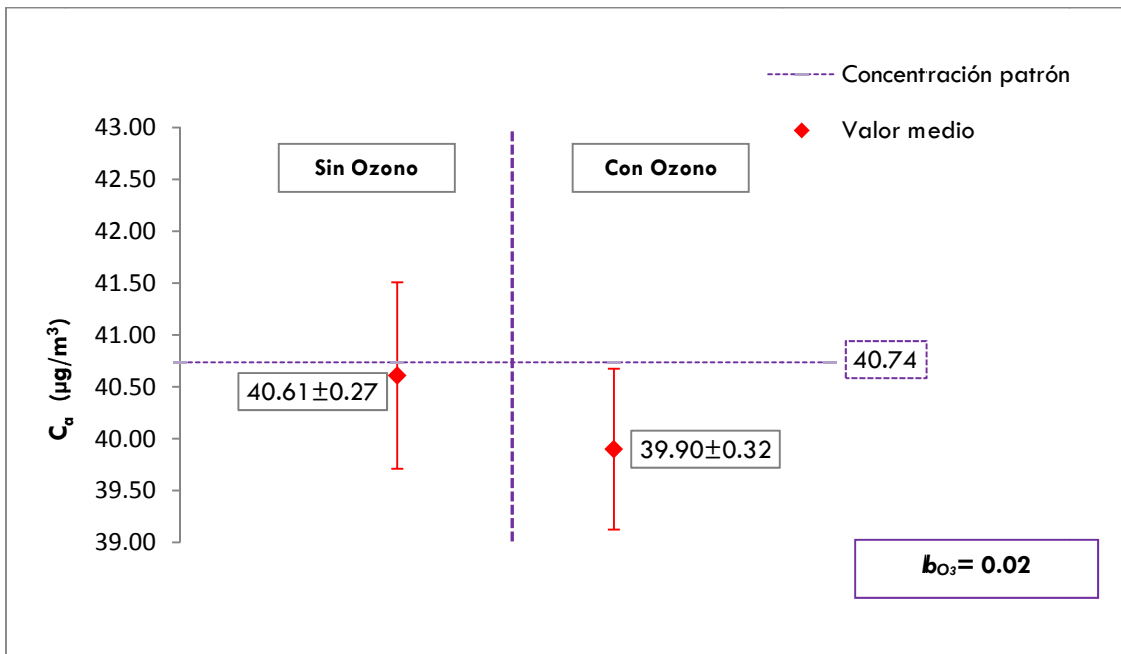
1. Se determinan seis medidas individuales de benceno correspondientes al nivel de rango, sin interferente ( $\overline{C_a}$ ), (la Norma no establece el número de medidas a realizar, pero se ha estimado estadísticamente adecuado efectuar seis medidas).

2. A continuación se introduce a la corriente aire-benceno otra de ozono de tal manera que la concentración final de este interferente sea próxima a  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y, a su vez, se mantenga constante la concentración anterior de benceno. Cuando las medidas se estabilizan se registran seis lecturas.

Los resultados se representan en las Figuras V.2.8.4.1 y V.2.8.4.2 para los Analizadores I y II, respectivamente.



**Figura V.2.8.4.1 – Analizador I: Resultados de las medidas de benceno sin ozono (izquierda) y con 180 µg/m³ de ozono (derecha). En ambos casos la concentración de benceno se ha mantenido en 37.82 µg/m³.**



**Figura V.2.8.4.2 – Analizador II: Resultados de las medidas de benceno sin ozono (izquierda) y con 180 µg/m³ de ozono (derecha). En ambos casos la concentración de benceno se ha mantenido en 40.74 µg/m³.**

Utilizando los datos de las figuras anteriores y las ecuaciones V.2.8.4.1 y V.2.8.4.2 se calcula la Interferencia del Ozono, su incertidumbre y el valor de ensayo a comparar con el criterio de aceptación, Tabla V.2.8.4.1.

**Tabla V.2.8.4.1 – Resultados del ensayo de la Interferencia del Ozono en la concentración de benceno correspondiente al valor de rango ( $\approx 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

	$b_{O_3}$	$u_{O_3}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valor de ensayo* (%)
<b>Analizador I</b>	<b>0.01</b>	<b>0.17</b>	<b>0.44</b>
<b>Analizador II</b>	<b>0.02</b>	<b>0.61</b>	<b>1.51</b>
<b>Criterio de aceptabilidad</b>			<b>&lt;  5  %</b>

\*Según la ecuación V.1.2.2.2:  $\frac{u_{O_3}}{C_a} 100$ .

Como se puede observar en la Tabla V.2.8.4.1, **los Analizadores I y II verifican el criterio de aceptabilidad de la Norma para la Interferencia del Ozono, aunque su presencia simultánea con el benceno ocasiona ligeras desviaciones en la concentración de este último.**

#### **Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones.**

En primer lugar, y en el contexto de la contaminación atmosférica, los COV (entre ellos el benceno) potencian la generación de ozono troposférico y contribuyen a la formación del smog fotoquímico al reaccionar con otros contaminantes atmosféricos (como los óxidos de nitrógeno). En otros términos, el ozono y el benceno reaccionan en aire ambiente en presencia de luz solar, lo que hace disminuir las concentraciones de ambos componentes. Volkamer (2001) indica que mediante el proceso de ozonólisis el benceno reacciona con el ozono dando lugar a sustancias como el glioxal, que actualmente se considera un contaminante secundario, indicador del grado de oxidación de los COV en el aire urbano. Se podría pensar que lo anterior justificaría el ligero descenso de las lecturas de benceno al introducir ozono en la línea de muestreo, no obstante, las citadas reacciones, de cinéticas lentas, no se consideran *una causa que interfiera en el proceso de medida en el laboratorio* dado que el aire contaminado que entra en la conducción de toma de muestras (en el laboratorio o en campo) no está expuesto a luz solar y el tiempo que transcurre desde que se mezclan ambos

componentes hasta que entran en el analizador es muy pequeño (pocos segundos). Por ello consideramos poco probable que se produzcan transformaciones significativas en la línea de muestreo.

En segundo lugar, en los análisis cromatográficos las *interferencias en el proceso de medida del cromatógrafo* se dan cuando los componentes tienen tiempos de retención análogos, lo que produce su contacto continuado, lo que podría provocar su reacción en el horno. Este proceso podría estar propiciado por la temperatura de este o como consecuencia de fenómenos catalíticos con los materiales constitutivos de la fase estacionaria de la columna.

En cuanto al detector PID de ambos analizadores, cabe indicar que opera con un potencial de ionización de 10.6 eV, mientras que el correspondiente a la descomposición del ozono es de 12.8 eV, por lo que no se produciría la ionización de este compuesto y, por consiguiente, no incrementaría la intensidad de la corriente de ionización, lo que se traduciría en el aumento de la concentración del benceno y no lo contrario, como ocurre.

Por lo anterior, la única causa que, a juicio de la redactora de este Trabajo, podría explicar la leve disminución de las lecturas de benceno es la posible reacción del benceno y el ozono en la columna del horno. Este fenómeno no se ha investigado dado que la influencia detectada no es relevante.

Dado que la mayor parte de los equipos automáticos de medida de BTX en aire ambiente disponen de detectores PID, sería razonable descartar al ozono como posible interferente del benceno. Así lo ha considerado el **Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013** que lo elimina de las características de funcionamiento a ensayar.



### V.2.8.5 EL VAPOR DE AGUA COMO INTERFERENTE

Para incorporar el vapor de agua a la corriente de aire “cero” se ha utilizado un humidificador instalado en una de las líneas de la cámara de atmósferas controladas (ver Capítulo IV). Las concentraciones de ensayo, como se especifica en la Tabla V.2.8.2.1, equivalen a humedades relativas del 20% y el 80% a 20 °C. Para medir estas humedades, se ha empleado un termohigrómetro TESTO, Modelo 645, situado corriente abajo del sistema.

#### Ecuaciones y parámetros

La Norma determina la Influencia de la Humedad Relativa  $b_{hr}$  (%) mediante la ecuación siguiente:

$$b_{hr} = \frac{|\bar{C}_{a_{hr \text{ máx}}} - \bar{C}_{a_{hr \text{ mín}}}|}{|\bar{C}_{a_{hr \text{ máx}}} + \bar{C}_{a_{hr \text{ mín}}}|/2} \cdot 100\% \quad (\text{ec. V.2.8.5.1})$$

donde  $\bar{C}_{a_{hr \text{ máx}}}$  y  $\bar{C}_{a_{hr \text{ mín}}}$  son las concentraciones medias de benceno a las humedades relativas máxima y mínima, respectivamente. La Norma indica que las unidades del coeficiente  $b_{hr}$  son  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\%$ , pero se entiende que es un error dado que la ecuación V.2.8.5.1 es adimensional.

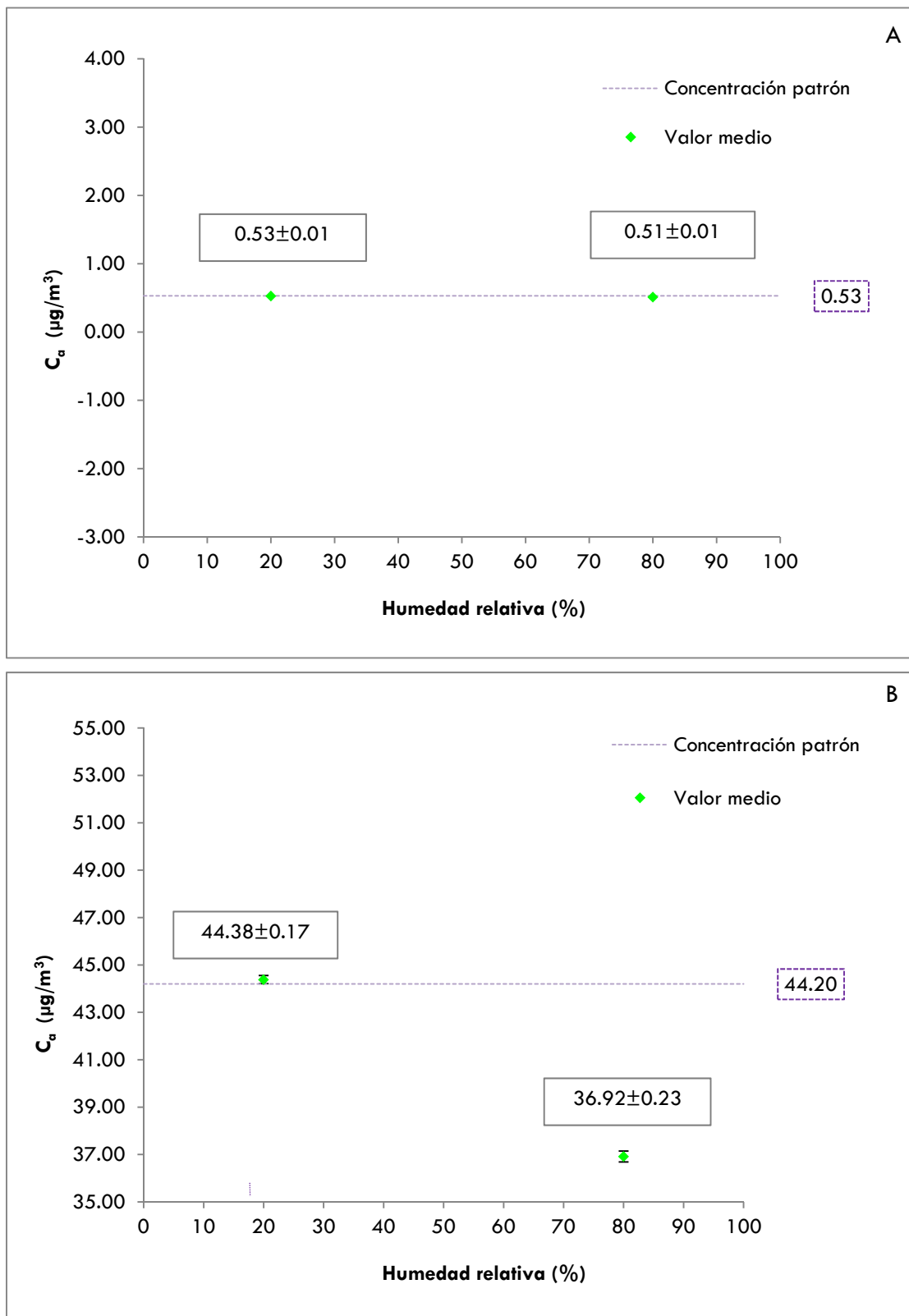
#### Procedimiento operativo y resultados del ensayo

El procedimiento operativo es el siguiente:

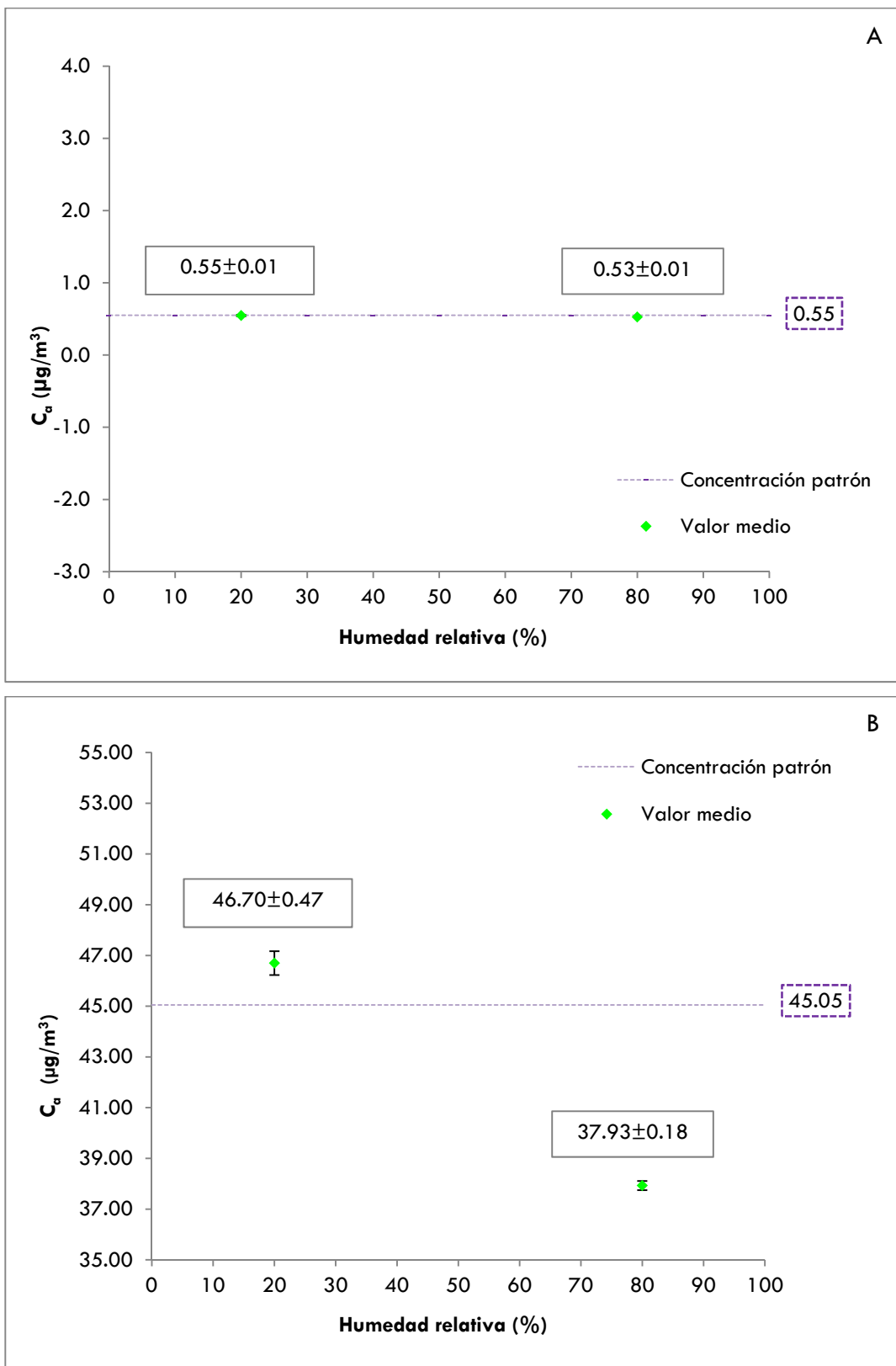
1. La corriente de aire contaminado con benceno a una concentración próxima a la décima parte del valor límite se humidifica hasta obtener humedades relativas estables del 20% y, posteriormente, del 80%, a  $20 \pm 2$  °C. Para cada una de las humedades citadas se anotan seis medidas individuales de las concentraciones de benceno (la Norma no establece el número de medidas a realizar).

2. Se repite la secuencia anterior pero a una concentración de benceno del 70% al 90% del máximo del rango de certificación (de 35 a 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Los resultados de los Analizadores I y II se muestran en las Figuras V.2.8.5.1 y V.2.8.5.2, respectivamente. En abscisas se indican las humedades relativas ensayadas y en ordenadas las concentraciones de benceno leídas por los analizadores.



**Figura V.2.8.5.1 – Lecturas de benceno a humedades relativas del 20% y 80% a  $20 \pm 2$  °C para el Analizador I. A) Concentración patrón:  $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . B) Concentración patrón:  $44.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**



**Figura V.2.8.5.2 – Lecturas de benceno a humedades relativas del 20% y 80% para el Analizador II. A) Concentración patrón: 0.55 µg/m³. B) Concentración patrón: 45.05 µg/m³. Cada punto es el valor medio de seis medidas individuales.**

En las Tablas V.2.8.5.1 y V.2.8.5.2 se indican las condiciones de los ensayos, la concentración patrón generada de benceno y las lecturas medias obtenidas. A partir de estos datos y el parámetro  $b_{hr}$  (ecuación V.2.8.5.1) se calculan las correspondientes interferencias.

**Tabla V.2.8.5.1 – Influencia de la Humedad en las lecturas del Analizador I para la concentración de benceno en el valor de rango y en la décima parte del valor límite.**

<b>Analizador I</b>		
<b>Humedad relativa (%)</b>	<b>20.0</b>	<b>80.1</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	20.3	19.9
<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	0.53	0.53
<b>C<sub>a</sub> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	0.53 (0.01)	0.51 (0.01)
<b>b<sub>hr</sub> (%)</b>		<b>3.10</b>
<b>Criterio de aceptación (%)</b>		<±4
<hr/>		
<b>Humedad relativa (%)</b>	<b>19.9</b>	<b>81.0</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	19.5	19.9
<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	44.20	44.20
<b>C<sub>a</sub> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	44.38 (0.17)	36.92 (0.23)
<b>b<sub>hr</sub> (%)</b>		<b>18.37</b>
<b>Criterio de aceptación (%)</b>		<±4

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.5.2 – Influencia de la Humedad en las lecturas del Analizador II para la concentración de benceno en el valor de rango y en la décima parte del valor límite.**

<b>Analizador II</b>		
<b>Humedad relativa (%)</b>	<b>19.6</b>	<b>79.8</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	19.7	19.5
<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	0.55	0.55
<b>C<sub>a</sub> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	0.55 (0.01)	0.53 (0.01)
<b>b<sub>hr</sub> (%)</b>		<b>3.97</b>
<b>Criterio de aceptación (%)</b>	<±4	
<hr/>		
<b>Humedad relativa (%)</b>	<b>21.5</b>	<b>80.3</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	19.9	19.8
<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	45.05	45.05
<b>C<sub>a</sub> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b>	46.70 (0.47)	37.93 (0.18)
<b>b<sub>hr</sub> (%)</b>		<b>20.73</b>
<b>Criterio de aceptación (%)</b>	<±4	

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

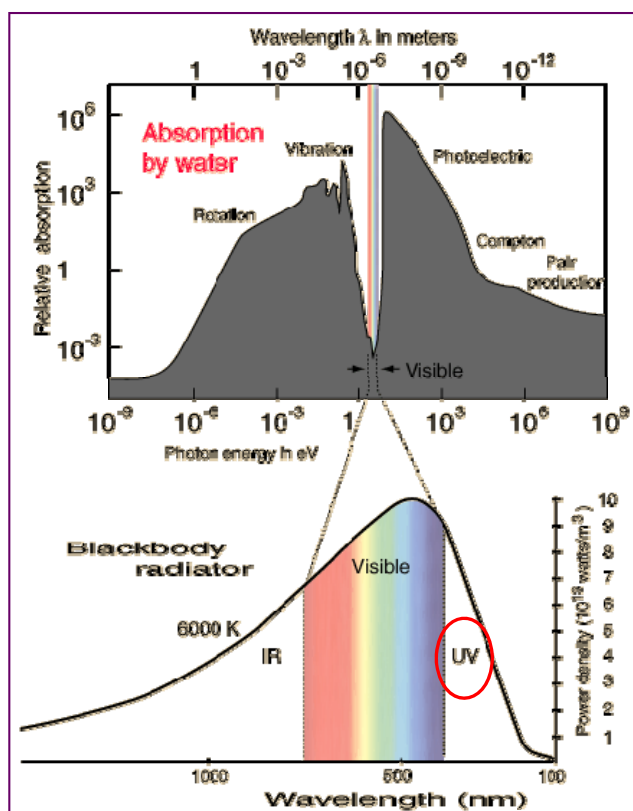
Teniendo en cuenta los valores de  $b_{hr}$  (%), los **Analizadores I y II no cumplen el criterio de aceptación para la concentración de rango. Sin embargo, para el nivel de la décima parte del valor límite ambos analizadores verifican esta característica de funcionamiento, aunque el Analizador II está muy próximo al criterio para esta última concentración.**

### **Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones**

Los resultados encontrados a la concentración de rango detectan una importante interferencia del vapor de agua, que provoca una disminución significativa de las lecturas a humedades elevadas. Como se mencionó anteriormente, la Norma establece que todos los ensayos de laboratorio deben ser llevados a cabo con aire humidificado al 50% de humedad relativa, excepto en este ensayo donde la característica de funcionamiento a evaluar es precisamente la influencia del vapor de agua. Además, se sobreentiende que si todas las demás experiencias se deben realizar con dicha humedad relativa, la calibración de los equipos también debe hacerse de la misma manera, como se citó en el correspondiente apartado. No obstante, la Norma no especifica esta cuestión.

Algunos investigadores han propuesto diversos fenómenos que podrían justificar la mencionada interferencia, pero se estima que el mecanismo más probable es el comentado a continuación.

En la Figura V.2.8.5.3 se presenta el espectro de absorción del vapor de agua, observándose que en el rango que corresponde al ultravioleta, que es el que utiliza el PID, este compuesto tiene un elevado coeficiente de absorción. Por esta razón se produciría una reducción de la radiación disponible para ionizar el benceno, lo que provocaría a su vez la disminución de las lecturas del analito. De acuerdo con Chou (1999), este fenómeno es conocido como “quenching effect” o “efecto de extinción”.



**Figura V.2.8.5.3 – Espectro de absorción del vapor de agua en las distintas longitudes de onda del espectro electromagnético. [Fuente: Hyperphysics].**

Las modificaciones que se proponen para este ensayo son las siguientes:

En primer lugar, el procedimiento operativo indicado por la Norma no tiene en cuenta la concentración leída por los equipos a la humedad relativa de referencia,

establecida en el 50% para todos los ensayos. En este sentido se propone que la Norma desarrolle el ensayo con la secuencia de la Tabla V.2.8.5.3:

**Tabla V.2.8.5.3 – Procedimiento operativo propuesto para ensayo de la HR.**

HR <sub>ref</sub> (50%)	HR <sub>min</sub> (20%)	HR <sub>ref</sub> (50%)	HR <sub>máx</sub> (80%)	HR <sub>ref</sub> (50%)
1	2	3	4	5

Las etapas 3 y 5 pueden proporcionar información sobre posibles desviaciones permanentes en el analizador después de modificar la humedad en la línea de muestreo.

Acorde con lo anterior, el parámetro  $b_{hr}$  debería tener en cuenta la concentración de benceno a la humedad relativa de referencia. Por ello, se considera más riguroso establecer dos parámetros, uno para el 20% y otro para el 80% de HR, y en cada uno de ellos referir las concentraciones a la humedad de referencia con la que ha sido calibrado el equipo, es decir, al 50% HR. Por consiguiente, se proponen las ecuaciones siguientes:

$$b_{HRmin} = \frac{|\bar{C}_{aHRref} - \bar{C}_{aHRmin}|}{\bar{C}_{aHRref}} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.8.5.2})$$

$$b_{HRmáx} = \frac{|\bar{C}_{aHRref} - \bar{C}_{aHRmáx}|}{\bar{C}_{aHRref}} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.8.5.3})$$

donde  $\bar{C}_{aHRmin}$  y  $\bar{C}_{aHRmáx}$  son las medias de las lecturas de benceno en aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) con el 20% de humedad relativa y el 80% de humedad relativa, respectivamente, y  $\bar{C}_{aHRref}$  es la media de las medidas de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) al 50% de humedad relativa.



Por último, teniendo en cuenta que para la concentración de la décima parte del valor límite no se observa interferencia del vapor de agua, pero sí ocurre en la de rango, se propone ensayar la concentración del valor límite, que es intermedia entre las anteriores y, además, es una referencia importante. El criterio de aceptación, que se compara con los valores obtenidos mediante las ecuaciones V.2.8.5.2 y V.2.8.5.3, se mantiene en el 4%.

### Resultados de los ensayos propuestos

Los resultados correspondientes a la concentración próxima al valor límite y los parámetros calculados,  $b_{HRmin}$  y  $b_{HRmax}$ , se muestran en la Tabla V.2.8.5.4.

**Tabla V.2.8.5.4 – Influencia de la Humedad relativa en las lecturas de los Analizadores I y II para la concentración de benceno en el valor límite.**

Analizador I					
Humedad relativa (%)	HR <sub>ref</sub>	HR <sub>mín</sub>	HR <sub>ref</sub>	HR <sub>máx</sub>	HR <sub>ref</sub>
	<b>49.9</b>	<b>20.0</b>	<b>50.1</b>	<b>80.1</b>	<b>49.8</b>
Temperatura (°C)	18.5	18.4	18.9	18.8	18.2
C <sub>p</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	4.90	4.90	4.90	4.90	4.90
$\bar{C}_a$ (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	4.86 (0.03)	4.95 (0.03)	4.88 (0.02)	4.69 (0.02)	4.85 (0.03)
$b_{HR\ mín}$ (%) <sup>2</sup>		<b>1.75</b>			
$b_{HR\ máx}$ (%) <sup>2</sup>				<b>3.51</b>	
Criterio de aceptación (%)	<4				
Analizador II					
Humedad relativa (%)	HR <sub>ref</sub>	HR <sub>mín</sub>	HR <sub>ref</sub>	HR <sub>máx</sub>	HR <sub>ref</sub>
	<b>49.9</b>	<b>19.6</b>	<b>50.3</b>	<b>79.8</b>	<b>49.8</b>
Temperatura (°C)	18.8	18.5	20	18.6	20.7
C <sub>p</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
$\bar{C}_a$ (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	5.09 (0.09)	5.17(0.10)	5.10 (0.07)	4.88 (0.07)	5.08 (0.10)
$b_{HR\ mín}$ (%) <sup>2</sup>		<b>1.57</b>			
$b_{HR\ máx}$ (%) <sup>2</sup>				<b>4.03</b>	
Criterio de aceptación (%)	<4				

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

<sup>2</sup> Para el cálculo de los parámetros  $b_{HRmin}$  y  $b_{HRmax}$  se ha utilizado como concentración de referencia,  $\bar{C}_{aHRref}$ , el valor medio de las concentraciones a la humedad relativa del 50%, de la primera etapa, es decir, la correspondiente a la secuencia nº 1 de la Tabla V.2.8.5.3.

**El Analizador I verifica esta característica de funcionamiento para la concentración del valor límite. Sin embargo, el Analizador II no lo hace.**

La Tabla V.2.8.5.5 expone el conjunto de los parámetros obtenidos con las ecuaciones propuestas (V.2.8.5.2 y V.2.8.5.3) para todas las concentraciones ensayadas.

**Tabla V.2.8.5.5 – Valores de los parámetros propuestos para los Analizadores I y II a los diferentes niveles de concentración ensayados.**

		(1/10) VL	VL	Rango
<b>Analizador I</b>	$b_{HR\ min} (\%)$	0.38	1.75	0.35
	$b_{HR\ máx} (\%)$	2.66	3.51	16.53
<b>Analizador II</b>	$b_{HR\ min} (\%)$	1.48	1.57	3.67
	$b_{HR\ máx} (\%)$	2.47	4.03	15.80

VL: Valor límite.

**El Analizador I verifica este ensayo para los niveles del valor límite y su décima parte. Sin embargo, no lo hace para la concentración de rango. Por otra parte, el Analizador II también cumple esta característica de funcionamiento para la décima parte del valor límite, pero no la verifica para el valor límite y de rango. En ambos equipos el coeficiente  $b_{HR\ máx}$  para la concentración de rango sobrepasa el criterio de aceptación del orden de 4 veces.**

Dado que el vapor de agua es un componente omnipresente en el aire ambiente y las desviaciones observadas son elevadas, se ha procedido a llevar a cabo un estudio más amplio, consistente en utilizar humedades absolutas en lugar de relativas dado que estas últimas dependen de la temperatura del aire.

Para ello, utilizando el Analizador I, se procede la forma siguiente:

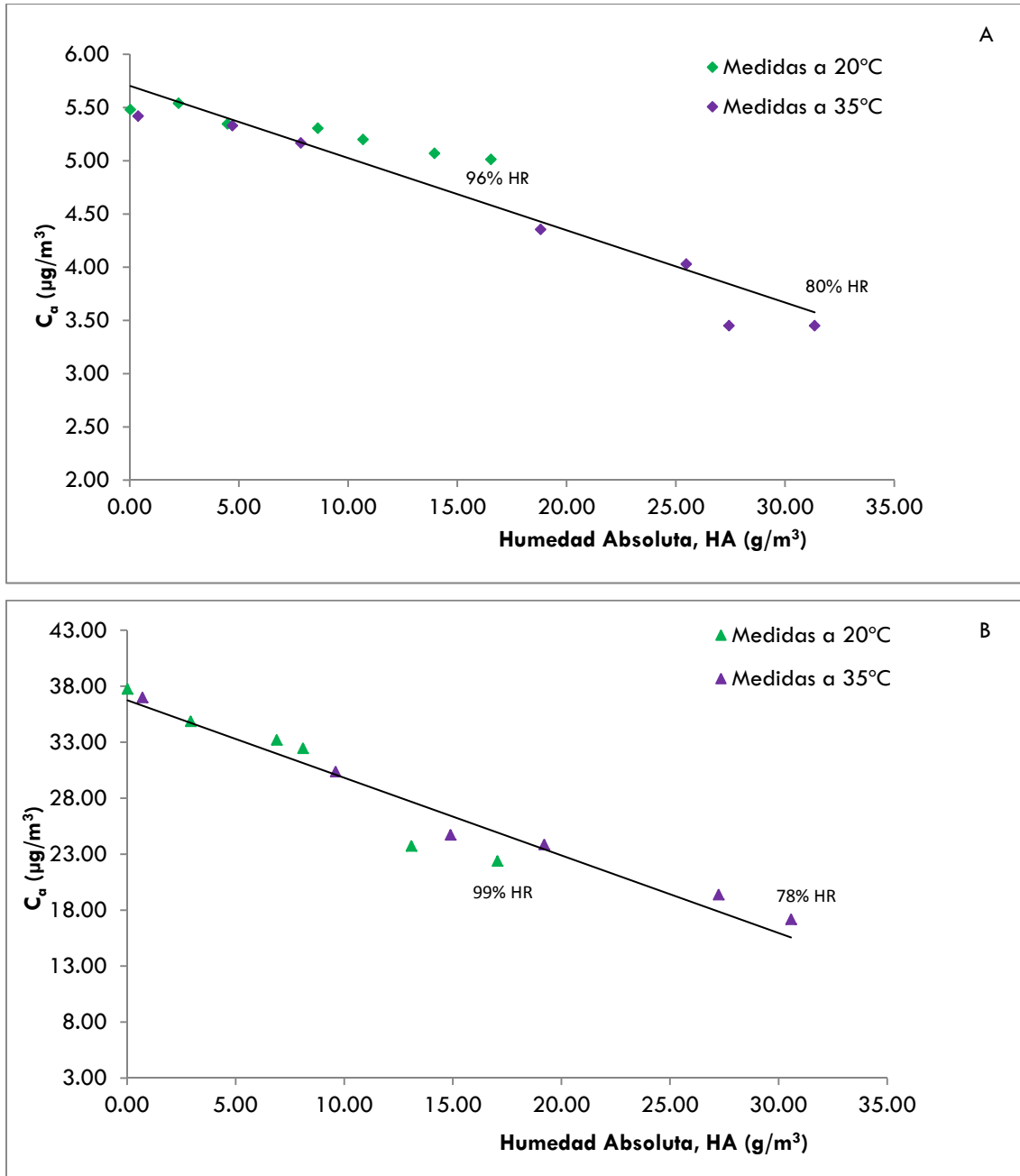
1. El analizador se ha calibrado a la presión atmosférica normal y a 20 °C de temperatura con 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno y sin humedad relativa en la línea de muestreo.

2. A continuación, manteniendo la concentración de benceno anterior, se ensayan siete humedades absolutas distintas comprendidas dentro del intervalo 0-17 g/m<sup>3</sup> a 20 °C, que equivalen a humedades relativas dentro del rango comprendido entre 0 y 99%. Para cada una de ellas se anotan 6 medidas individuales.

3. Se repite el punto 2, pero a una temperatura de 35°C, obteniéndose humedades absolutas comprendidas entre 0-32 g/m<sup>3</sup>, correspondiendo a humedades relativas entre 0 y 80%.

4. Se repiten los puntos 1, 2 y 3 pero para una concentración patrón de benceno de aproximadamente 40 µg/m<sup>3</sup>.

Los resultados se recogen en la Figura V.2.8.5.5 A y B, donde se representan las lecturas del Analizador I en función de la humedad absoluta presente en la muestra analizada.



**Figura V.2.8.5.5 – Correlaciones entre la concentración leída de benceno,  $C_a$ , (µg/m³) y diferentes humedades absolutas, HA, (g/m³) en la línea de muestreo para el Analizador I.**

**A) Concentracion patrón: 5.45 µg/m³. B) Concentracion patrón: 37.76 µg/m³.**

**Cada punto es el valor medio de seis análisis individuales.**

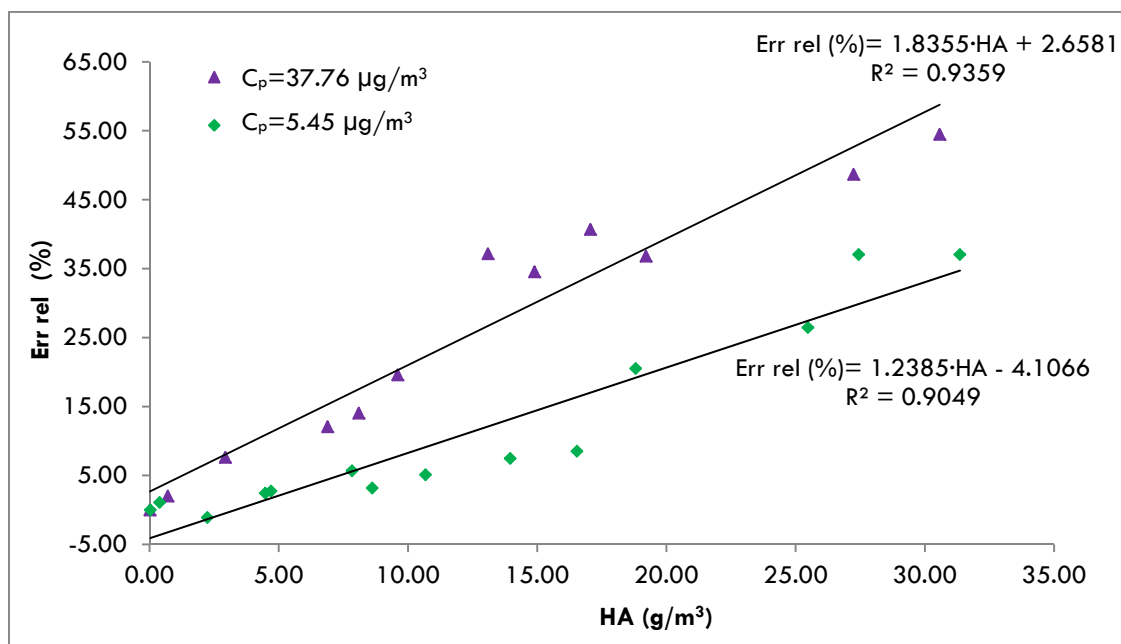
**Para cada serie a diferente temperatura se ha señalado la humedad relativa máxima con la que se ha experimentado.**

Como puede observarse, los resultados obtenidos guardan relaciones lineales con la humedad absoluta, cuyas ecuaciones son las siguientes:

Para  $C_p=5.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ :  $C_a = -0.0679 \cdot \text{HA} + 5.705$  ( $R^2=0.91$ ) (ec. V.2.8.5.4)

Para  $C_p=37.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ :  $C_a = -0.693 \cdot \text{HA} + 36.753$  ( $R^2=0.94$ ) (ec. V.2.8.5.5)

De las ecuaciones V.2.8.5.4 y V.2.8.5.5 se deduce que cuando la concentración patrón aumenta del orden de 7 veces la pendiente de la recta aumenta unas 10 veces, lo que implica que la desviación de las lecturas de benceno debida a la presencia de vapor de agua es mayor conforme aumenta la concentración de benceno, como se aprecia en la Figura V.2.8.5.6.



**Figura V.2.8.5.6 – Correlación entre el error relativo, Err rel, de las lecturas del Analizador I (%) y diferentes humedades absolutas, HA, (g/m³) en la línea de muestreo.**

Por tanto, se confirma que el incremento del vapor de agua en la línea de muestreo afecta en mayor grado cuanto mayor es la concentración patrón de benceno. Esto es probablemente debido a un mecanismo de absorción que depende de las concentraciones de ambas especies, benceno y vapor de agua: a una misma

concentración de vapor de agua a niveles bajos de benceno ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) la energía UV residual (la que no es absorbida por las moléculas de agua) es suficiente para ionizar la cantidad de moléculas de benceno; sin embargo, conforme aumenta la concentración de este compuesto la energía UV residual podría dejar de ser suficiente y no ser capaz de ionizar a todas las moléculas de benceno. Este efecto es tanto más importante cuanto mayor es la concentración de benceno. Si este mecanismo es el que realmente sucede los fabricantes de estos equipos deberían investigar si el aumento de la intensidad energética del fotoionizador podría evitar el comportamiento observado.

La interferencia comentada tiene un efecto muy importante en la exactitud de las medidas de benceno dado que en las estaciones de vigilancia atmosférica los equipos se suelen calibrar con gases sin humedad, es decir, con aire seco contaminado con benceno, por lo que no se produce el fenómeno de la absorción de radiación por parte del vapor de agua, pero dado que este componente está siempre presente en el aire ambiente en mayor o menor concentración se van a producir siempre medidas de benceno cuya exactitud está comprometida. Por todo ello, se consideraría de interés que los fabricantes estudien en profundidad este importante problema.

### **Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013**

El Proyecto de Norma sólo utiliza la concentración de benceno correspondiente al valor límite. No obstante, los errores a dicha concentración son también significativos, aunque inferiores a los que se obtienen para la concentración de rango, tal como se observa en la Figura V.2.8.5.6. En definitiva, el problema detectado es importante y, por consiguiente, se reitera la realización en un estudio que permita resolverlo.

El Proyecto de Norma también establece que el coeficiente de sensibilidad a la concentración de valor límite,  $b_{hr}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3/(\text{mmol}/\text{mol})$ ) sea calculado como:

$$b_{hr} = \frac{\bar{C}_{a_{hr+}} - \bar{C}_{a_{hr-}}}{\bar{C}_w} \quad (\text{ec. V.2.8.5.6})$$

donde  $b_{hr}$  es el coeficiente de sensibilidad al vapor de agua en la concentración de benceno del valor límite,  $\bar{C}_{a_{hr+}}$  es el valor medio de las medidas de benceno en presencia del 80% HR ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\bar{C}_{a_{hr-}}$  es el valor medio de las medidas de benceno en ausencia de HR ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y  $\bar{C}_w$  es la concentración del vapor de agua a la que se realiza el ensayo con humedad (mmol/mol).

Debido a los comportamientos observados, se estima más conveniente definir los coeficientes de sensibilidad utilizando como referencias las concentraciones de benceno medidas sin humedad, dado que así se lleva a cabo en las estaciones de vigilancia atmosférica. Esto es, en las ecuaciones V.2.8.5.2 y V.2.8.5.3, para la concentración de referencia,  $\bar{C}_{a_{HRref}}$ , el aire utilizado debe estar exento de humedad (HR=0%) y para las ensayadas se propone utilizar el 20 y el 80% de HR. En cuanto a las concentraciones de benceno a ensayar se proponen las correspondientes al valor límite y rango.

Se considera que tanto el procedimiento operativo (utilizando la secuencia de la Tabla V.2.8.5.3) como los coeficientes propuestos en este Trabajo evalúan de manera más conveniente la influencia del vapor de agua en las lecturas de benceno que las indicadas en el Proyecto de Norma.

Por último, comentar que dicho Proyecto indica que deben registrarse tres medidas para cada concentración de vapor de agua (0% y 80%) y que sólo se utilizarán para el cálculo del coeficiente las dos últimas. Se considera que esta propuesta es insuficiente desde el punto de vista estadístico, por lo que recomendamos se realicen al menos seis medidas individuales.

### V.2.8.6 LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS COMO INTERFERENTES

La Norma indica determinar la posible Interferencia de Compuestos orgánicos utilizando la mezcla de los citados en la Tabla V.2.8.6.1, con concentraciones conocidas en el rango de 3 a 10 µg/m<sup>3</sup> para cada uno de ellos.

**Tabla V.2.8.6.1 – Mezcla de Compuestos Orgánicos (MCO I) potencialmente interferentes en la medida de benceno según Norma.**

2-metilhexano	2,3-dimetilpentano
2,2,3-trimetilbutano	Metilciclopentano
2,4-dimetilpentano	Ciclohexano
n-heptano	Tricloroetileno
3-etilpentano	Tetraclorometano

#### Ecuaciones y parámetros

La Norma define la Influencia de los Compuestos orgánicos,  $b_{Corg}$ , mediante:

$$b_{Corg} = \frac{\bar{C}_{aCorg} - \bar{C}_a}{\bar{C}_a} \quad (\text{ec. V.2.8.6.1})$$

donde  $\bar{C}_{aCorg}$  y  $\bar{C}_a$  son los valores medios de las medidas individuales de benceno en presencia de la mezcla de compuestos orgánicos y en ausencia de los mismos, respectivamente. Como puede observarse, el coeficiente representa la la desviación expresada como fracción (%).

La incertidumbre típica de las medidas de benceno debida a la interferencia de los compuestos orgánicos,  $u_{Corg}$ , se calcula mediante:



$$u_{C_{org}} = \frac{|\bar{C}_{a_{C_{org}}} - \bar{C}_a|}{\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.2.8.6.2})$$

Así pues, en la Norma, la contribución a la incertidumbre de la medida de los interferentes se realiza midiendo simultáneamente las concentraciones del conjunto de los compuestos orgánicos de la Tabla V.2.8.6.1, puesto que el efecto matriz del conjunto de los compuestos orgánicos puede ser muy importante y puede dar una mejor estimación de la incertidumbre. Por consiguiente, no se sigue el método para estimar la incertidumbre de la norma EN ISO 14956, donde las interferencias de los compuestos se calculan individualmente. Este aspecto se discute posteriormente.

### Procedimiento operativo y resultados del ensayo

El ensayo se realiza para concentraciones de benceno próximas a la décima parte del valor límite ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y entre el 70% y el 90% del máximo del rango de certificación ( $35\text{-}45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). El número de lecturas que se deben registrar no está determinado en la Norma pero se estima un mínimo de seis medidas individuales para disponer de datos estadísticamente representativos.

1. Se introduce al analizador aire contaminado con benceno a una concentración conocida próxima a la décima parte del valor límite. Se anotan seis medidas individuales.
2. A continuación, se utiliza una mezcla de benceno (a la décima parte del valor límite) con los compuestos orgánicos, cada uno de ellos a una concentración aproximada de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para ello debe tenerse en cuenta el efecto que produce en la concentración del benceno la dilución de los compuestos orgánicos. Se registran seis medidas individuales.
3. Por último, se repiten los puntos 1 y 2 pero para una concentración de benceno próxima al 70-90% del máximo del rango de certificación.

### Criterio de aceptabilidad

Según la Norma, la influencia de los posibles compuestos orgánicos interferentes en la concentración de rango del benceno debe ser  $< |5| \%$ , pero no se establece el criterio para la concentración próxima a la décima parte del valor límite. Como se ha mencionado en otros ensayos, cuando el criterio de aceptabilidad se expresa en porcentaje y el coeficiente de sensibilidad o influencia de una característica de funcionamiento, en este caso  $b_{Corg}$ , está calculado en unidades diferentes, el valor de

ensayo a comparar con dicho criterio se debe calcular mediante:  $\frac{u_{Corg}}{\bar{C}_a} 100$ , donde

$u_{Corg}$  y  $\bar{C}_a$  se han definido anteriormente (ver ecuación V.1.2.2.2).

### Resultados del ensayo y aceptabilidad

En la Tabla V.2.8.3.2 se indican los valores medios de la concentración, los errores relativos, los coeficientes de influencia,  $b_{Corg}$ , las incertidumbres,  $u_{Corg}$ , y los valores de ensayo calculados para ambos analizadores.

**Tablas V.2.8.6.2 – Resultados obtenidos en la prueba de la Interferencia de los Compuestos orgánicos para los Analizadores I y II según la Norma.**

ANALIZADOR I								
Concentración de ensayo	Concentraciones patrón introducidas		$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Err rel (X-Y)/X (%)	$b_{\text{Corg}}$	$u_{\text{Corg}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	V. ensayo (%)	Criterio de aceptación
	$C_p$ $\text{C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_p$ Comp. orgánicos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
1/10 VL	0.50	0.00	X: 0.48 (0.04)	2.25	0.02	0.01	1.30	No definido
	0.00	10.00	0.05 (0.00)					
	0.50	10.00	Y: 0.49 (0.04)					
Rango	32.55	0.00	X: 33.07 (0.25)	60.71	0.61	11.59	35.05	<  5 %
	0.00	10.00	0.05 (0.00)					
	32.55	10.00	Y: 13.00 (1.05)					

ANALIZADOR II								
Concentración de ensayo	Concentraciones patrón introducidas		$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	Err rel (X-Y)/X (%)	$b_{\text{Corg}}$	$u_{\text{Corg}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	V. ensayo (%)	Criterio de aceptación
	$C_p$ $\text{C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_p$ de Comp. orgánicos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
1/10 VL	0.50	0.00	X: 0.48 (0.04)	3.37	0.03	0.01	1.95	No definido
	0.00	10.00	0.05 (0.00)					
	0.50	10.00	Y: 0.50 (0.03)					
Rango	39.50	0.00	X: 39.58 (0.25)	60.56	0.61	13.84	34.97	<  5 %
	0.00	10.00	0.05 (0.00)					
	39.50	10.00	Y: 15.61 (0.36)					

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

VL: Valor límite.

Como se observa en la Tabla V.2.8.6.2, **la mezcla de compuestos orgánicos interfiere significativamente en las lecturas de benceno y, por tanto, ninguno de los analizadores verifica el criterio de aceptación establecido por la Norma para la concentración de rango. Estos resultados están en consonancia con los encontrados por Lacoge et al. (2010) para un analizador de la misma marca y modelo.**

Al igual que en pruebas anteriores, la Norma no indica el criterio de aceptación para la décima parte del valor límite, a pesar de que propone realizar el ensayo a dicha concentración. Si se utiliza el mismo criterio de aceptación que para la concentración de rango, ambos analizadores verificarían este ensayo.

### Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

A continuación se citan las modificaciones propuestas:

1. Dados los comportamientos observados, las dos concentraciones de ensayo propuestas por la Norma para efectuar esta prueba se estiman insuficientes, considerando conveniente efectuar también el ensayo a concentraciones próximas al valor límite. Además, es oportuno establecer un mínimo de seis medidas individuales para cada concentración.

2. Se propone evaluar la Influencia de los Compuestos orgánicos mediante el coeficiente  $b_{Corg} \cdot 100$ , lo que permite expresarlo en porcentaje y compararlo directamente con el criterio de aceptación ( $< | 5 | \%$ ):

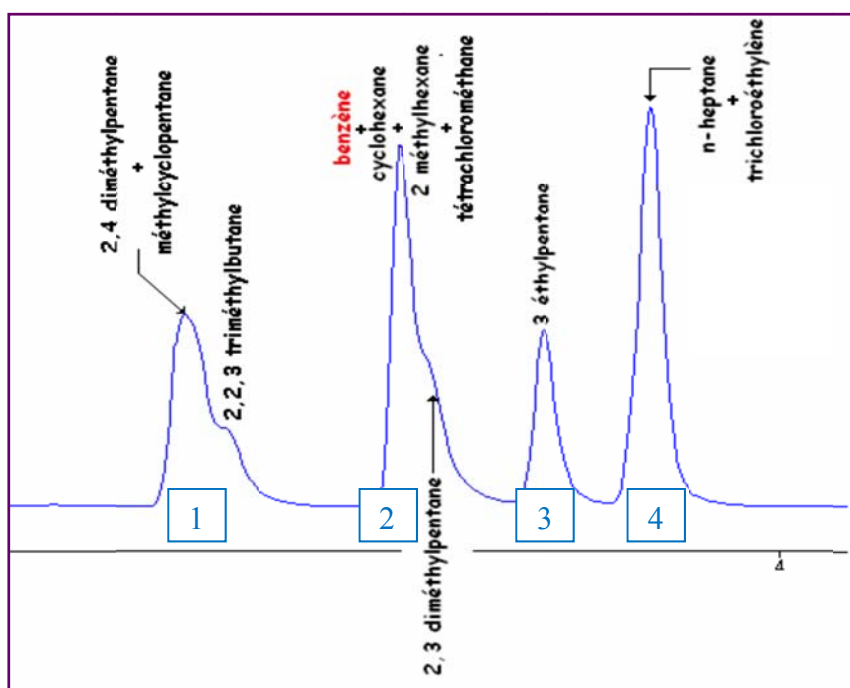
$$b_{Corg} = \frac{|\bar{C}_a - \bar{C}_{aCorg}|}{\bar{C}_a} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.2.8.6.3})$$

Este coeficiente expresa el error relativo de las medidas de benceno en presencia de las sustancias orgánicas potencialmente interferentes.

3. La Norma debe indicar el criterio de aceptación para la concentración de la décima parte del valor límite de benceno, ya que establece que se debe realizar un

ensayo a dicha concentración. En este sentido, se considera adecuado el mismo criterio que para rango, es decir,  $< 5$  %. Asimismo, para el valor límite ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) el criterio anterior también se considera apropiado.

4. Un aspecto importante de esta prueba es conocer qué compuestos orgánicos de los ensayados son los que realmente interfieren en la medida de benceno y cómo lo hacen. En este sentido, Locoge *et al.* (2010) suministraron benceno y los diez componentes orgánicos de la Tabla V.2.8.3.1 a un analizador de igual marca y modelo que el utilizado en este Trabajo, obteniendo cuatro picos cromatográficos que corresponden a los compuestos indicados en la Figura V.2.8.6.1. La ventana que corresponde al benceno sólo incluye el pico número dos y, por consiguiente, de acuerdo con el perfil cromatográfico de la Figura citada, los interferentes del benceno a tener en cuenta son cuatro: ciclohexano, 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano y tetraclorometano. Un resultado análogo se ha obtenido con los Analizadores I y II utilizados en este Trabajo.



**Figura V.2.8.6.1- Cromatograma que muestra el análisis de benceno más los compuestos orgánicos considerados en la Norma como posibles interferentes en la medida.**

[Fuente: Locoge *et al.*, 2010].

Dado que se conocen cuáles son los cuatro compuestos que interfieren y con relación a los resultados obtenidos donde se observa que la concentración final de benceno “disminuye”, se ha procedido a estudiar cómo influyen dichos componentes interferentes en la medida de benceno:

Como se citó en el Capítulo IV, para que una sustancia sea ionizada con un PID debe tener un potencial de ionización menor que el de la lámpara disponible en el equipo, en este caso 10.6 eV. El **ciclohexano**, el **2-metilhexano** y el **2,3-dimetilpentano** tienen potenciales de ionización comprendidos entre 9.88 y 10.08 eV y, por consiguiente, son ionizados, **esperando que interfieran positivamente en la medida del benceno**. Sin embargo, el único que no puede ser ionizado por la lámpara UV del detector es el **tetraclorometano**,  $\text{CCl}_4$ , de aquí en adelante TCM, debido a que su potencial de ionización es de 11.7 eV. Por consiguiente, como primera hipótesis sería lógico suponer que **el TCM no daría lugar a interferencias** en la medida de benceno. Sin embargo, si esto fuera así no explicaría la disminución de concentraciones de benceno observados cuando se utilizan los cuatro interferentes citados y sobre todo cuando se utilizan mezclas de benceno y TCM, donde claramente se observa una importante disminución de la concentración de benceno, tal y como se indica más adelante. Para verificar estas suposiciones se llevaron a cabo las experiencias adicionales siguientes:

- Combinaciones de varias mezclas de benceno (de 1 a 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) con el **interferente no ionizable** TCM (en concentraciones de 1 a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- Combinaciones de varias mezclas de benceno (de 1 a 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) con los tres **interferentes ionizables** antes citados (en concentraciones de 1 a 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A esta combinación de compuestos interferentes la denominamos “Mezcla de compuestos orgánicos II (MCO II)”.

Para determinar las concentraciones a ensayar de los interferentes se ha tenido en cuenta la siguiente información:

Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, 2005), es común encontrar concentraciones de TCM en el aire de  $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con niveles un poco más altos en centros urbanos, de  $1.4$  a  $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La exposición a niveles de TCM más altos a los descritos podría ocurrir solamente en enclaves industriales específicos donde se use esta sustancia, o cerca de sitios de desechos en donde las emisiones al aire, al agua o al suelo no se controlen apropiadamente, alcanzando niveles de hasta  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . El TCM ha sido producido en grandes cantidades para manufacturar líquidos refrigerantes y propulsores para aerosoles pero, debido a sus reconocidos efectos sobre la capa del ozono estratosférico, la producción de esta sustancia (y otras similares) se ha reducido y prácticamente eliminado gradualmente (Brosas Montecastro, 2008). No obstante, este compuesto es muy estable en la troposfera (Lillian *et al.*, 1975; Cox *et al.*, 1976; Singh *et al.*, 1980) debido principalmente a que, en contraste con la mayoría de los halocarbonos volátiles, tiene baja reactividad frente a radicales hidroxilo. Esto es evidente a partir de las constantes de velocidad determinadas por varios autores (Howard Carleton y Evenson, 1976; Clyne y Holt, 1979), en base a las cuales Cox *et al.* (1976) encontraron una vida media troposférica de más de 330 años. Así mismo, en un estudio llevado a cabo en Washington, Brosas Montecastro, (2008) encontró que durante el periodo de 2000 a 2005, la concentración de TCM se mantuvo constante en aproximadamente  $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con picos de hasta  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras el benceno y otros COV disminuyeron, concluyendo que, aunque su uso se haya reducido, los niveles en la atmósfera persisten todavía. Por todo ello, se considera importante y necesario evaluar su comportamiento como interferente en las medidas de benceno en aire.

Por otro lado, el ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano se deben ensayar a concentraciones similares a las del benceno, pues se pueden encontrar en rangos comprendidos aproximadamente entre  $0$ - $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el aire ambiente. En particular, Morales-Terrés *et al.* (2008) obtuvieron valores de ciclohexano similares a los de benceno en la Región de Murcia.

## Resultados de los ensayos propuestos

### 1. Influencia de la Mezcla de todos los Compuestos Orgánicos citados en la Norma (MCO I) sobre las medidas de benceno en el valor límite.

Los resultados se detallan en la Tabla V.2.8.6.3 y tienen en cuenta las propuestas de modificaciones 2 y 3 citadas en el apartado anterior.

**Tablas V.2.8.6.3 – Resultados de la Interferencia de la Mezcla de Compuestos Orgánicos de la Norma (MCO I) para los Analizadores I y II en la medida de benceno a la concentración del valor límite.**

Concentraciones patrón introducidas		$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	$b_{\text{Corg}}$	Criterio de aceptación
$C_p$ $\text{C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_p$ MCO I ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
4.68	0.00	4.64 (0.02)		
0.00	10.00	0.05 (0.00)	69.31	<  5  %
4.68	10.00	1.43 (0.08)		
Concentraciones patrón introducidas		$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>1</sup>	$b_{\text{Corg}}$	Criterio de aceptación
$C_p$ $\text{C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_p$ MCO I ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
5.06	0.00	5.03 (0.17)		
0.00	10.00	0.05 (0.00)	38.34	<  5  %
5.06	10.00	3.00 (0.01)		

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

A vista de los valores de ensayo obtenidos, **ninguno de los analizadores verifica esta característica de comportamiento para la concentración del valor límite.**

### 2. Influencia del tetraclorometano (TCM) en la medida de benceno, $b_{\text{CorgTCM}}$

Las pruebas que se detallan a continuación han sido realizadas con el Analizador I.

Para una comprensión adecuada del comportamiento del TCM en el sistema cromatográfico se ha ensayado la influencia de éste a las concentraciones siguientes: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 50.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sobre concentraciones de benceno próximas a 2.5, 5, 10, 20 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . El procedimiento operativo de esta prueba ha sido el siguiente:



1. Se introduce al equipo una corriente de aire contaminado con benceno a concentraciones próximas a 0, 2.5, 5, 10, 20 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para cada una de las concentraciones de benceno a ensayar se anotan seis lecturas.

2. Se introduce al equipo aire cero contaminado con 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de TCM, sin benceno. Se anotan seis medidas individuales.

3. A continuación, se incorpora al punto 2 una corriente de aire contaminado con benceno a concentraciones próximas a 2.5, 5, 10, 20 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Se tiene en cuenta el efecto de la dilución de la concentración de benceno debido a la incorporación del interferente TCM y viceversa. Para cada una de las concentraciones de benceno a ensayar se anotan seis lecturas.

4. Por último, se repiten los apartados 2 y 3 para cada una de las siguientes concentraciones de TCM: 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 y 50.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

A continuación se exponen los resultados obtenidos para todos los ensayos realizados y los parámetros calculados, Tablas V.2.8.6.4 y V.2.8.6.9.

**Tabla V.2.8.6.4 – Resultados obtenidos por el Analizador I para la concentración de 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de TCM y parámetros calculados.**

$C_p \text{ C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (sin TCM) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) X	$\bar{C}_a$ (con 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de TCM) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Y	$b_{\text{CorrTCM}}$ (%) (X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	-0.01 (0.00)	-
1.15	1.17 (0.01)	0.90 (0.05)	22.90
3.48	3.45 (0.03)	2.43 (0.01)	29.56
8.62	8.55 (0.15)	6.10 (0.14)	28.61
22.25	20.19 (0.12)	14.32 (0.12)	29.07
42.60	42.57 (0.28)	31.32 (0.16)	26.42

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.5 – Resultados obtenidos por el Analizador I para la concentración de 1.0 µg/m<sup>3</sup> de TCM y parámetros calculados.**

<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> (µg/m <sup>3</sup> )	<b>C̄<sub>a</sub> (sin TCM)<sup>1</sup></b> (µg/m <sup>3</sup> )	<b>C̄<sub>a</sub> (con 1 µg/m<sup>3</sup> de TCM)<sup>1</sup></b> (µg/m <sup>3</sup> )	<b>b<sub>CorgTCM</sub></b> (%)
	X	Y	(X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	-0.01 (0.00)	-
1.25	1.21 (0.01)	0.72 (0.00)	40.33
3.55	3.45 (0.02)	2.03 (0.03)	41.16
8.70	8.49 (0.09)	5.01 (0.06)	40.99
20.31	20.22 (0.13)	11.88 (0.05)	41.25
42.89	43.01 (0.19)	25.68 (0.07)	40.29

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.6 – Resultados obtenidos por el Analizador I para la concentración de 2.0 µg/m<sup>3</sup> de TCM y parámetros calculados.**

<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> (µg/m <sup>3</sup> )	<b>C̄<sub>a</sub> (sin TCM)<sup>1</sup></b> (µg/m <sup>3</sup> )	<b>C̄<sub>a</sub> (con 2 µg/m<sup>3</sup> de TCM)<sup>1</sup></b> (µg/m <sup>3</sup> )	<b>b<sub>CorgTCM</sub></b> (%)
	X	Y	(X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	-0.01 (0.00)	-
2.49	2.26 (0.01)	1.00 (0.01)	55.75
5.00	5.07 (0.02)	2.18 (0.03)	57.00
11.32	11.40 (0.11)	4.64 (0.04)	59.30
23.77	23.85 (0.11)	10.19 (0.24)	57.27
42.49	42.57 (0.28)	20.95 (0.10)	50.79

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.7– Resultados obtenidos por el Analizador I para la concentración de 5.0 µg/m³ de TCM y parámetros calculados.**

<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> <b>(µg/m³)</b>	<b>C̄<sub>a</sub> (sin TCM)<sup>1</sup></b> <b>(µg/m³)</b>	<b>C̄<sub>a</sub> (con 5 µg/m³ de TCM)<sup>1</sup></b> <b>(µg/m³)</b>	<b>b<sub>CorgTCM</sub></b> <b>(%)</b>
	X	Y	(X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	-0.01 (0.00)	-
3.35	3.41 (0.2)	1.18 (0.01)	65.40
5.56	5.73 (0.03)	1.97 (0.02)	65.62
10.01	9.86 (0.10)	2.88 (0.05)	70.79
20.04	19.80 (0.14)	5.88 (0.10)	70.30
40.02	40.42 (0.18)	11.87 (0.09)	70.63

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.8 – Resultados obtenidos por el Analizador I para la concentración de 10.0 µg/m³ de TCM y parámetros calculados.**

<b>C<sub>p</sub> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> <b>(µg/m³)</b>	<b>C̄<sub>a</sub> (sin TCM)<sup>1</sup></b> <b>(µg/m³)</b>	<b>C̄<sub>a</sub> (con 10 µg/m³ de TCM)<sup>1</sup></b> <b>(µg/m³)</b>	<b>b<sub>CorgTCM</sub></b> <b>(%)</b>
	X	Y	(X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	-0.01 (0.00)	-
6.00	6.05 (0.04)	1.46 (0.04)	75.80
44.30	44.29 (0.11)	11.01 (0.05)	75.15

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.9 – Resultados obtenidos por el Analizador I para la concentración de 50.00  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de TCM y parámetros calculados.**

$C_p \text{ C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (sin TCM) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) X	$\bar{C}_a$ (con 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de TCM) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Y	$b_{\text{CorgTCM}}$ (%) (X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	-0.01 (0.00)	-
2.51	2.49 (0.02)	0.46 (0.01)	81.53
5.02	4.99 (0.02)	0.93 (0.01)	81.36
10.01	9.99 (0.08)	1.85 (0.02)	81.48
20.15	20.00 (0.10)	3.91 (0.02)	80.45
40.21	39.97 (0.16)	7.47 (0.08)	81.31

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

Como se deduce de los resultados de las Tablas V.2.8.6.4 a V.2.8.6.9, cuando el TCM se ensaya individualmente, disminuyen significativamente las lecturas de las concentraciones de benceno. Este fenómeno se produce tanto más conforme aumenta la concentración de TCM. Los errores relativos (expresados como  $b_{\text{CorgTCM}}$  según la ec. V.2.8.6.3) aumentan al hacerlo la concentración de dicho interferente. Asimismo, para un mismo nivel de TCM, el error relativo de las lecturas a diferentes concentraciones patrón de benceno se mantiene prácticamente constante, es decir, que la influencia negativa de una concentración dada de TCM es proporcional a la concentración de benceno.

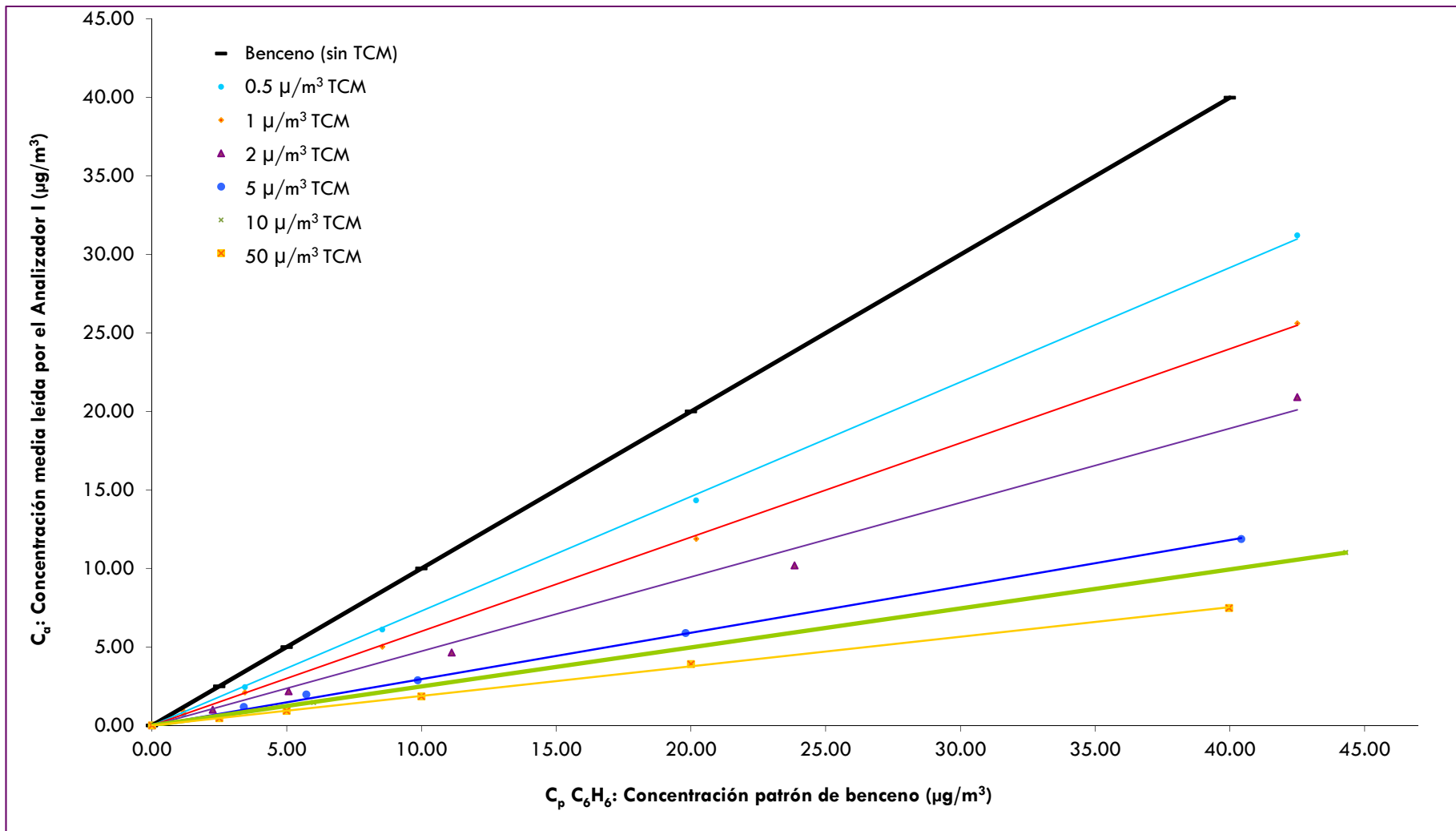


Figura V.2.8.6.2 – Influencia de las distintas concentraciones de TCM sobre las lecturas de benceno. Cada punto corresponde al valor medio de seis medidas individuales.

En la Figura V.2.8.6.2 se observa con claridad la importante disminución de la concentración leída de benceno debida a la presencia del TCM. Se observa una relación lineal significativa ( $p < 0.001$ ) entre la concentración patrón de benceno,  $C_p$ , y la concentración leída por el analizador,  $C_a$ , para todas las concentraciones de TCM ensayadas. La pendiente de la línea de regresión está influenciada por la concentración introducida de TCM, disminuyendo conforme aumenta la concentración de éste. Así pues, el patrón de comportamiento observado se ajusta a la siguiente función lineal:

$$C_a = K \cdot C_p \quad (\text{ec. V.2.8.6.4})$$

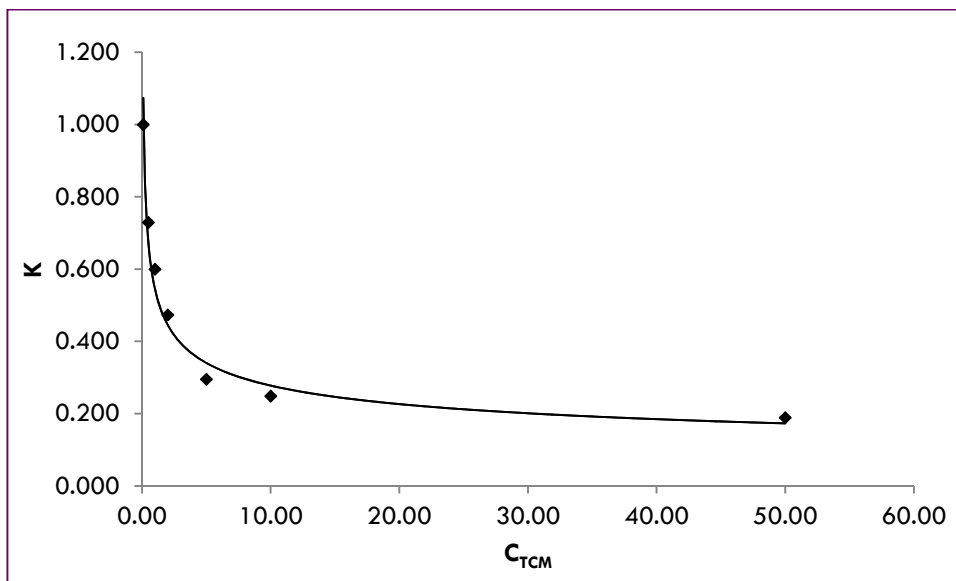
donde  $K$  es la constante de proporcionalidad.

En la Tabla V.2.8.6.10 se indican las relaciones encontradas para cada una de las concentraciones de TCM ensayadas:

**Tabla V.2.8.6.10 – Ecuaciones que relacionan la concentración de benceno leída por el Analizador I ( $C_a$ ) y los patrones ensayados ( $C_p$ ) para los distintos niveles de TCM ( $C_{\text{TCM}}$ ).**

$C_{\text{TCM}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ecuación V.2.8.6.4	$r^2$
0.0	$K_0 = 0,999 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.1)	1.000
0.5	$K_1 = 0,729 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.2)	0.999
1.0	$K_2 = 0,599 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.3)	0.999
2.0	$K_3 = 0,473 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.4)	0.993
5.0	$K_4 = 0,295 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.5)	0.9988
10.0	$K_5 = 0,248 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.6)	1.000
50.0	$K_6 = 0,189 C_{\text{TCM}}$ (ec. V.2.8.6.4.7)	0.999

Si se representan todas las constantes de proporcionalidad de las ecuaciones V.2.8.6.4.1 - V.2.8.6.4.7 frente a las correspondientes concentraciones del interferente, se obtiene la relación de la pendiente con la concentración de TCM, Figura V.2.8.6.3.



**Figura V.2.8.6.3 – Relación de las pendientes de las ecuaciones V.2.8.3.2.1- V.2.8.3.2.7 con las respectivas concentraciones de TCM en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

El ajuste de los datos de la Figura V.2.8.6.3 se ha llevado a cabo mediante la ecuación potencial siguiente:

$$K = \frac{0.5459}{C_{TCM}^{0.294}} \quad (\text{ec.V.2.8.6.5})$$

siendo  $r^2=0.971$ . Esta ecuación es válida para valores de  $C_{TCM}$  mayores a  $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Por consiguiente, las concentraciones patrón ensayadas y sus respectivas lecturas pueden ser expresadas y relacionadas mediante la siguiente ecuación V.2.8.6.6:

$$C_a = \frac{0.5459}{C_{TCM}^{0.294}} \cdot C_p \quad (\text{ec.V.2.8.6.6})$$

En este sentido, si tenemos en cuenta la ecuación V.2.8.6.6, el error relativo, calculado como indica la ec. V.2.8.6.7, puede ser obtenido mediante la siguiente ecuación V.2.8.6.8:

$$Err\ rel\ (\%) = \frac{C_p - C_a}{C_p} \cdot 100 \quad (\text{ec.V.2.8.6.7})$$

$$Err\ rel\ (\%) = \frac{C_p - \frac{0.5459}{C_{TCM}^{0.294}} \cdot C_p}{C_p} \cdot 100 \quad (\text{ec.V.2.8.6.8})$$

$$Err\ rel\ (\%) = 1 - \frac{0.5459}{C_{TCM}^{0.294}} \cdot 100 \quad (\text{ec.V.2.8.6.9})$$

De esta manera se se pone de manifiesto que el error relativo es función de la concentración de interferente. Así, por ejemplo, para una concentración de 2 y 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de TCM **los errores relativos obtenidos con la ecuación V.2.8.6.9 son del 55.5 y 82.7%**, respectivamente, valores muy próximos a los errores relativos medios obtenidos en los ensayos realizados (Tablas V.2.8.6.4 y V.2.8.6.9), que se encuentran en torno al 56.0% para 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de TCM y 81.2% para 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de TCM. Por consiguiente, la ecuación V.2.8.6.9 se ajusta de manera adecuada a los resultados experimentales. Asimismo, es de primordial tener identificadas las estaciones de vigilancia ambiental cercanas a industrias donde se pueda utilizar TCM para tener en cuenta los errores que pueden producirse en las medidas de benceno. En España su uso sólo está permitido para cierto tipo de actividades, como por ejemplo para la fabricación de polipropileno y para la eliminación del tricloruro de nitrógeno en la producción de cloro y sosa cáustica a nivel industrial.

A la vista de los resultados obtenidos en este apartado, cabe reflexionar sobre **cómo actúa el TCM como interferente** en la medida de benceno:



Como es sabido, la electronegatividad se manifiesta por la atracción del núcleo de un átomo sobre los electrones de sus alrededores, incluyendo aquellos pertenecientes a otros átomos y moléculas. Dado que el cloro (con un valor de electronegatividad de 3.54 en la escala de Mulliken) es mucho más electronegativo que el carbono (con 2.67 en la citada escala), el TCM, como molécula, está considerado un compuesto muy electronegativo. Esta propiedad permite explicar la interferencia del TCM en la lectura del benceno en los detectores PID.

En las Figura V.2.8.6.5 A y V.2.8.6.5 B se han representado modelos simplificados de los comportamientos del benceno cuando llega sólo al detector PID (Figura V.2.8.6.5 A) y cuando llega simultáneamente con el TCM, lo cual ocurre cuando este último está presente en el ambiente, dado que su tiempo de retención en las columnas cromatográficas habituales es similar al del benceno (Figura V.2.8.6.5 B):

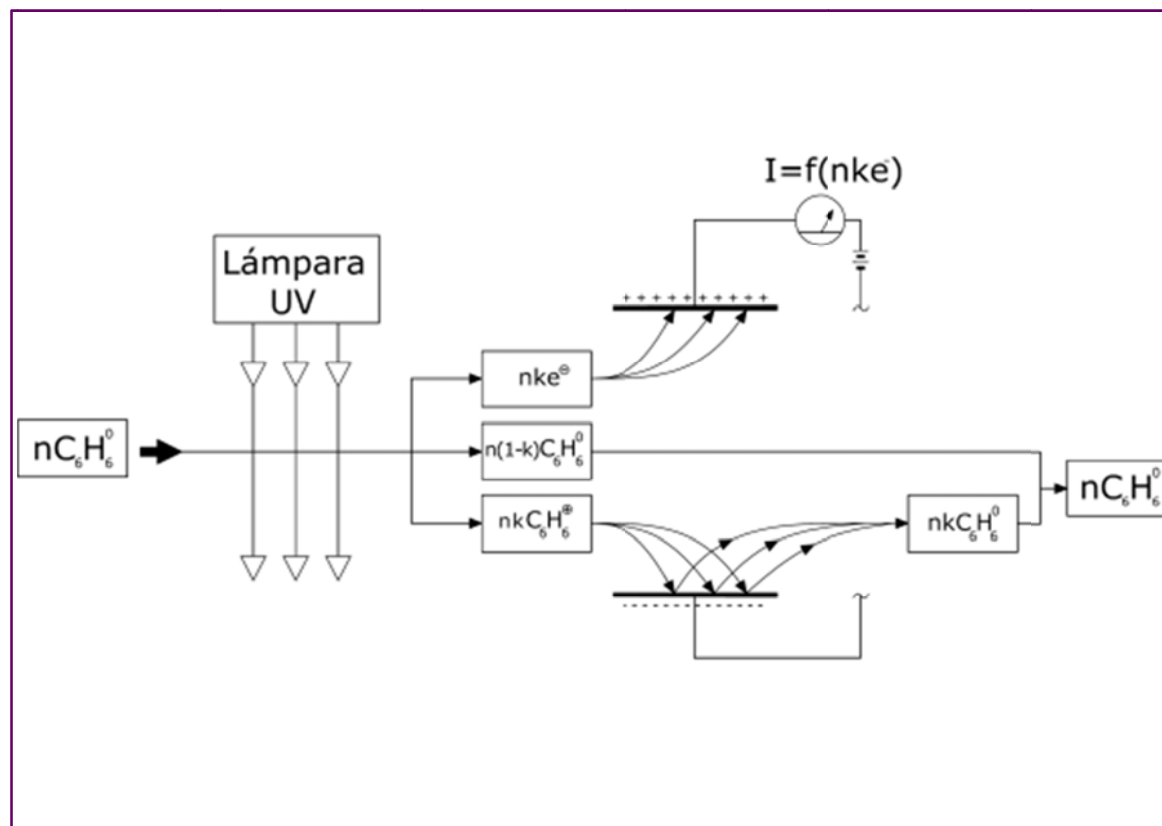


Figura V.2.8.6.5 – A) Modelo del comportamiento del benceno en el PID cuando no está en presencia del TCM.

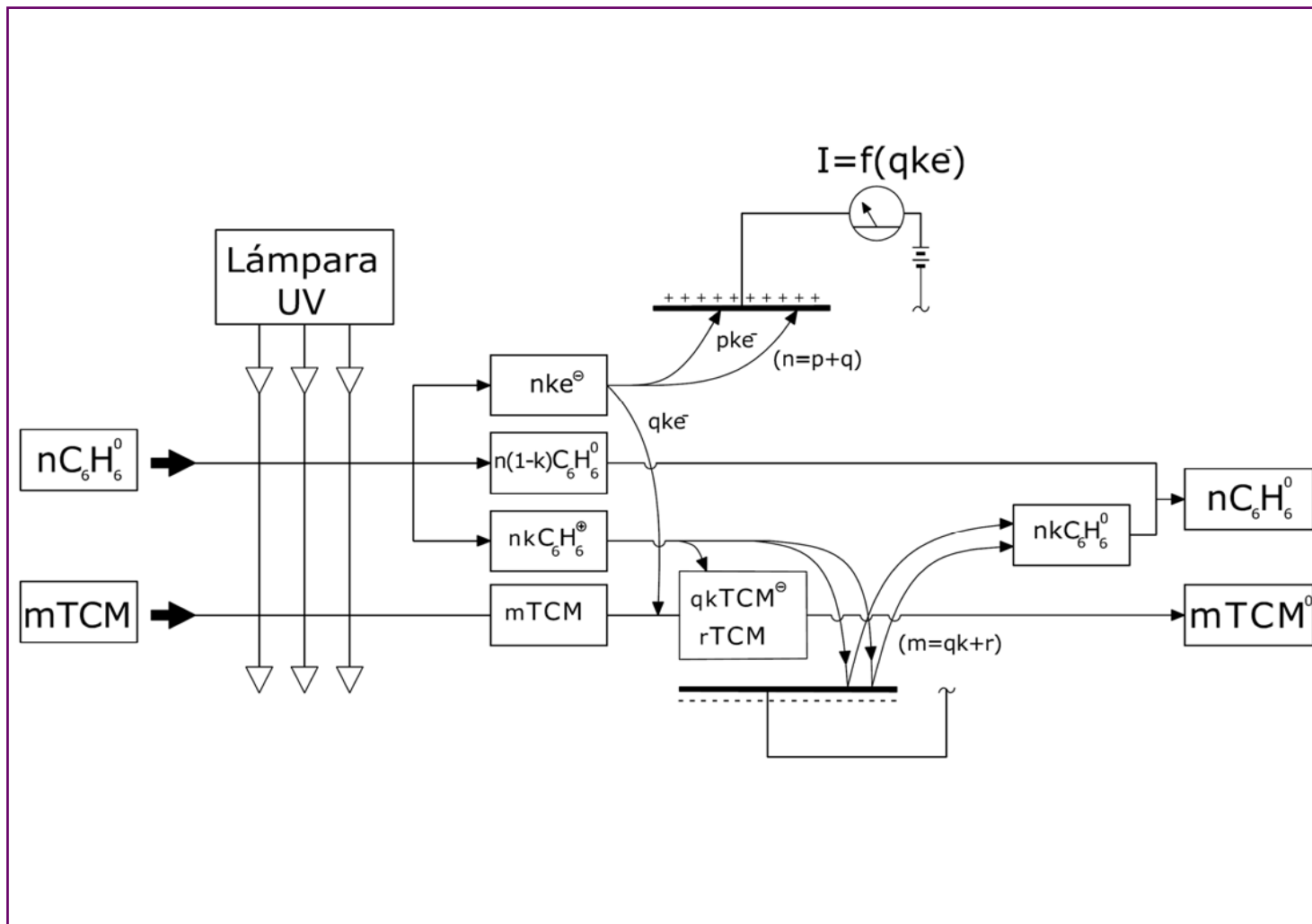


Figura V.2.8.6.5 – B) Modelo simplificado del comportamiento del benceno y del TCM cuando interactúan simultáneamente en el detector PID.

En la Figura V.2.8.6.5 A, cuando el benceno ( $n$  moles) llega sin TCM al detector recibe la radiación UV de la lámpara provocando su ionización -parcial o total- formando  $n \cdot k$  electrones y otros tantos iones  $C_6H_5^+$  ( $k$  es menor o igual a 1 pero en las condiciones operativas es función de  $n$ ). Los electrones formados ( $nk$ ) emigran al ánodo del detector y los cationes ( $C_6H_5^+$ ) al cátodo. Este doble transporte es el mecanismo puesto en juego en la cuantificación del benceno, cerrando el circuito eléctrico y produciendo una intensidad (medida en I) que es proporcional a  $nk$ , que se relaciona con la masa de benceno que llega al detector.

En la Figura V.2.8.6.5 B, el benceno tiene el mismo comportamiento inicial que el citado en el caso anterior, pero una vez generados los  $nk$  electrones, una parte de estos ( $qk$ ) son “captados” por los  $m$  moles del TCM quedando libres  $pk$  electrones que van al ánodo, cerrando el circuito eléctrico. La carga  $pke$ , que es tanto más pequeña conforme aumenta la concentración de TCM, se mide en I y se relaciona con la concentración de benceno. Finalmente, la mezcla que abandona el detector interacciona y regenera la mismas especies que entraron en él, por lo que este detector se considera “no destructivo”.

### **3. Influencia de la Mezcla de Compuestos OrgánicosII (MCO II) en la medida de benceno en aire ambiente por cromatografía de gases, $b_{Corg II}$**

Las pruebas que se detallan a continuación han sido realizadas en el Analizador I. Como se indicó anteriormente, la Mezcla de Compuestos OrgánicosII (MCO II) comprende todos los compuestos orgánicos que la Norma indica, listados en la Tabla V.2.8.6.1, excepto el TCM. En esta mezcla sólo el ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano van a ser potencialmente interferentes de la medida de benceno por tener un tiempo de retención similar a este, como se discutió anteriormente.

Para una comprensión adecuada del comportamiento de estos tres compuestos en el sistema cromatográfico se ha ensayado la influencia de estos a varias concentraciones (1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 40.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para varias concentraciones de benceno. El procedimiento operativo para realizar esta prueba es el siguiente:

1. En primer lugar, se introduce al equipo una corriente de aire contaminado con benceno a concentraciones proximadas a 0, 2.5, 5, 10, 20 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para cada una de las concentraciones de benceno a ensayar se anotan seis lecturas.

2. Se introduce al cromatógrafo aire cero contaminado **con la Mezcla de Compuestos Orgánicos MCO II (sin benceno)**. Las condiciones de la botella patrón utilizada permite obtener una concentración individual aproximada de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Se anotan seis medidas individuales.

3. A continuación, se incorpora una corriente aire contaminado con benceno a distintas concentraciones (aproximadamente 2, 5, 10, 20 y 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Se tiene en cuenta el efecto de la dilución de la concentración de benceno debido a la incorporación del interferente y viceversa. Para cada una de las concentraciones de benceno a ensayar se anotan seis lecturas.

4. Por último, se repiten los apartados 2 y 3 para cada una de las siguientes concentraciones de la mezcla de orgánicos II: 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 40.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En las Tablas V.2.8.6.11 a V.2.8.6.16 se indican los resultados encontrados.

**Tabla V.2.8.6.11 - Concentraciones medias de benceno detectadas por el Analizador I cuando la mezcla contiene 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada uno de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano) y parámetros calculados.**

$C_p \text{ C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (sin MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (con 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$b_{\text{Corg MCO II}}$ (%)
	X	Y	(X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	0.30 (0.01)	-
2.29	2.20 (0.02)	2.86 (0.26)	29.70
4.59	4.58 (0.04)	5.63 (0.08)	22.85
9.95	9.85 (0.07)	11.31 (0.16)	14.86
20.98	21.26 (0.09)	22.72 (0.12)	6.87

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.12 - Concentraciones medias de benceno detectadas por el Analizador I cuando la mezcla contiene 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada uno de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano) y parámetros calculados.**

$C_p \text{ C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (sin MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (con 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$b_{\text{Corg MCO II}}$ (%)
	X	Y	(X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	0.30 (0.01)	-
2.30	2.21 (0.01)	2.94 (0.03)	33.03
4.58	4.57 (0.04)	6.80 (0.15)	48.73
9.96	9.78 (0.08)	12.39 (0.19)	26.70
20.99	20.98 (0.13)	23.51 (0.11)	12.09
39.92	41.18 (0.24)	43.88 (0.21)	6.56

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.13 - Concentraciones medias de benceno detectadas por el Analizador I cuando la mezcla contiene 5 µg/m³ de cada uno de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano) y parámetros calculados.**

$C_p$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	$\bar{C}_a$ (sin MCO II) <sup>1</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) X	$\bar{C}_a$ (con 5 µg/m <sup>3</sup> de MCO II) <sup>1</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) Y	$b_{Corg}$ MCO II (%) (X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.01)	0.84 (0.02)	-
2.29	2.22 (0.01)	3.67 (0.05)	64.87
4.48	4.41 (0.08)	5.99 (0.02)	35.92
8.97	8.86 (0.02)	14.13 (0.26)	59.51
17.92	17.81 (0.11)	23.90 (0.14)	34.17
37.90	37.99 (0.34)	44.27 (0.27)	16.54

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.14 - Concentraciones medias de benceno detectadas por el Analizador I cuando la mezcla contiene 10 µg/m³ de cada uno de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano) y parámetros calculados.**

$C_p$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	$\bar{C}_a$ (sin MCO II) <sup>1</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) X	$\bar{C}_a$ (con 10 µg/m <sup>3</sup> de MCO II) <sup>1</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) Y	$b_{Corg}$ MCO II (%) (X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	1.81 (0.03)	-
2.25	2.22 (0.01)	4.51 (0.03)	102.74
4.48	4.44 (0.08)	6.68 (0.06)	50.27
8.97	8.86 (0.02)	11.17 (0.06)	26.04
17.96	17.81 (0.11)	28.18 (0.14)	58.18
40.97	40.76 (0.03)	53.70 (0.32)	31.76

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.15 - Concentraciones medias de benceno detectadas por el Analizador I cuando la mezcla contiene 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada uno de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano) y parámetros calculados.**

$C_p \text{ C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (sin MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) X	$\bar{C}_a$ (con 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Y	$b_{\text{Corg MCO II}}$ (%) (X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.00)	3.30 (0.03)	-
2.29	2.22 (0.01)	5.98 (0.04)	169.01
4.48	4.44 (0.08)	8.03 (0.03)	80.77
8.96	8.86 (0.03)	12.23 (0.25)	38.05
17.95	17.81 (0.11)	20.95 (0.18)	17.61
37.80	37.99 (0.34)	54.43 (0.55)	43.29

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.

**Tabla V.2.8.6.16 - Concentraciones medias de benceno detectadas por el Analizador I cuando la mezcla contiene 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada uno de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano) y parámetros calculados.**

$C_p \text{ C}_6\text{H}_6$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\bar{C}_a$ (sin MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) X	$\bar{C}_a$ (con 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MCO II) <sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Y	$b_{\text{Corg MCO II}}$ (%) (X-Y)/X·100
0.00	0.00 (0.01)	5.70 (0.02)	-
2.29	2.22 (0.01)	8.21 (0.14)	269.32
4.49	4.40 (0.08)	10.22 (0.11)	132.27
8.95	8.86 (0.03)	13.81 (0.04)	55.94
17.91	17.81 (0.11)	21.62 (0.23)	21.34
37.69	37.99 (0.38)	38.85 (0.43)	2.27

<sup>1</sup> Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de las medidas.



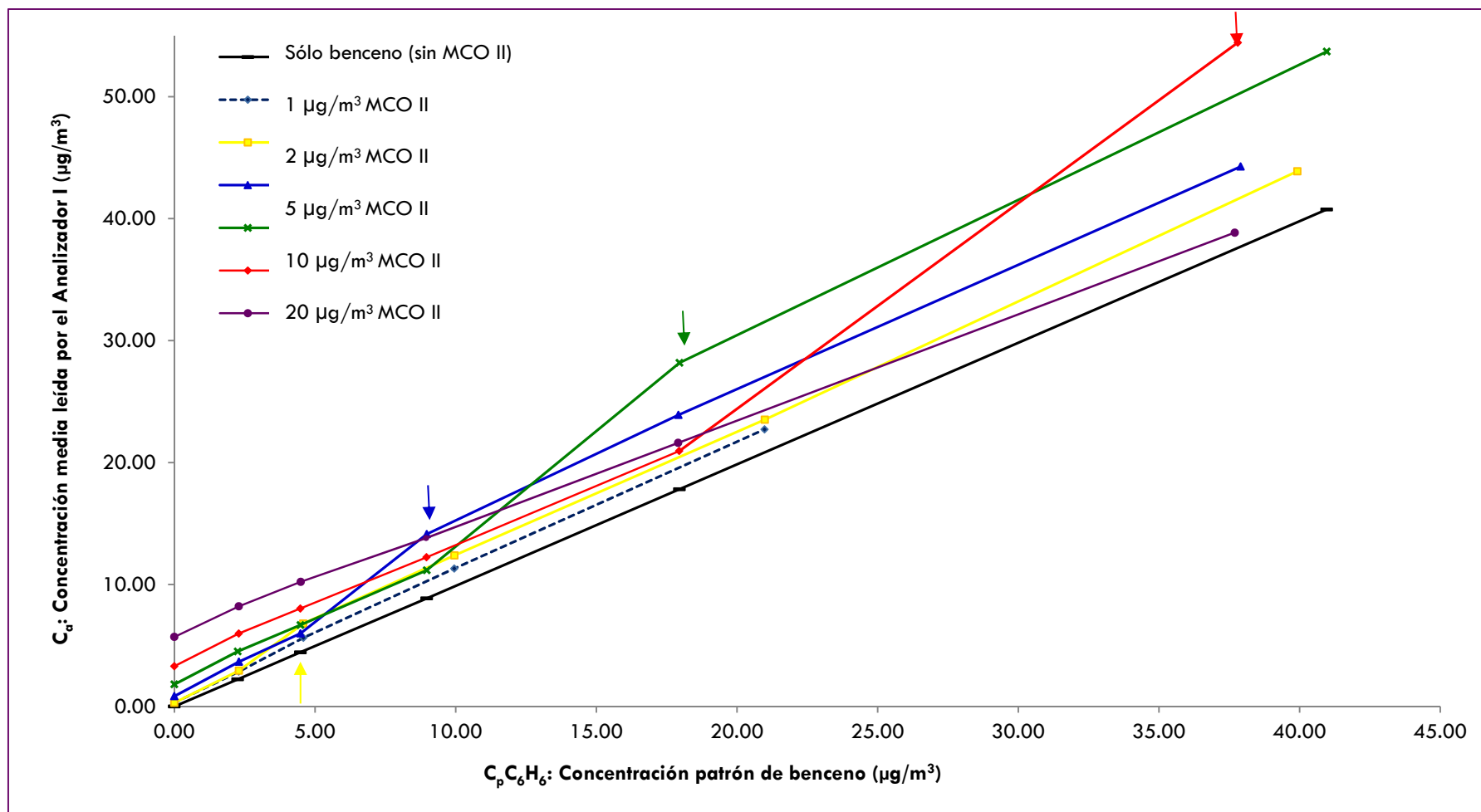
Los datos de las Tablas V.2.8.6.11 - V.2.8.6.16 se han representado en la Figura V.2.8.6.5, donde se observa que los interferentes orgánicos evaluados (ciclohexano, 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano) provocan un ligero, aunque significativo, aumento de la concentración de benceno detectada por el PID de los cromatógrafos. No obstante, dicho comportamiento no es uniforme de manera que los mayores incrementos relativos de las lecturas de benceno se presentan cuando la concentración patrón de benceno es aproximadamente el doble que la concentración introducida de interferente. Este efecto se aprecia en todas las concentraciones ensayadas, excepto en la de 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de interferente porque no se ensayó con 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno, por estar dicha concentración fuera del rango de certificación (0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Se puede observar que el cromatógrafo no cumple el criterio de aceptabilidad que indica la Norma para las concentraciones ensayadas, excepto para las siguientes:

- i) 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de la mezcla de MCO II con 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno;
- ii) 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de de la MCO II con 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno;
- iii) 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de la mezcla de MCO II con 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno.

Los coeficientes  $b_{\text{Corg MCO II}}$  son, en general, mayores para las concentraciones más bajas de benceno.

En resumen, el ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano, compuestos que tienen el mismo tiempo de retención que el benceno, son susceptibles de ser ionizados por la lámpara de UV del PID. Esto se traduce en un aumento del número de moléculas ionizadas (que incrementan la intensidad eléctrica del plasma que atraviesa los electrodos del detector) que son cuantificadas por el detector, dando lugar a un efecto potenciador de la concentración real de benceno en aire. Este fenómeno es más acentuado cuando la concentración de los interferentes es la mitad que la de benceno (puntualización señalada en la Figura V.2.8.6.5 mediante flechas). No se ha encontrado una explicación para este comportamiento.

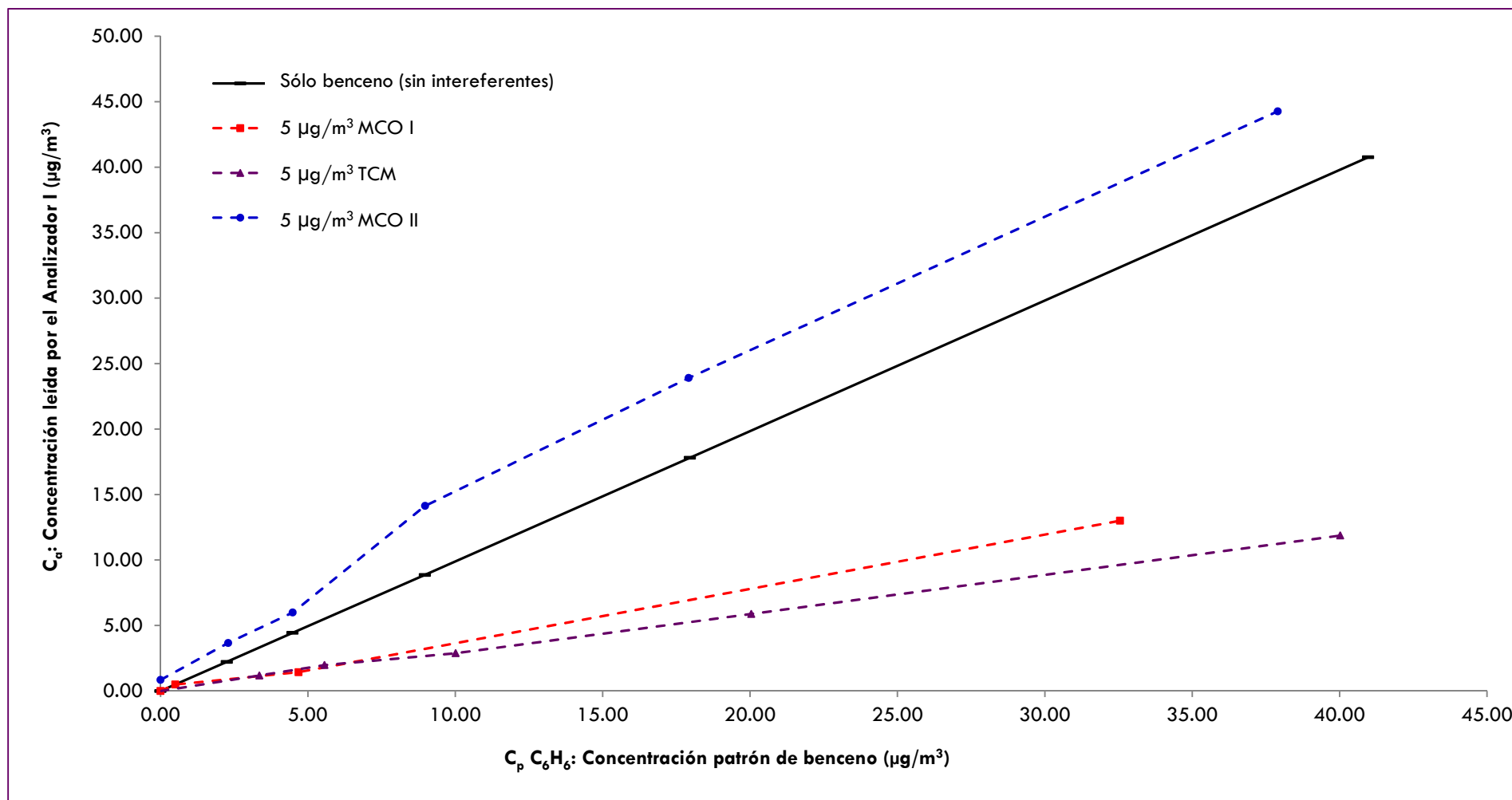


**Figura V.2.8.6.5 – Influencia de las distintas concentraciones de a Mezcla de Compuestos OrgánicosII (MCO II) sobre las lecturas de benceno. Cada punto corresponde al valor medio de 6 medidas individuales.**

Para ofrecer una visión de conjunto de las interferencias evaluadas se representa en la Figura V.2.8.6.7 el efecto provocado en las medidas de benceno en el valor límite ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) por la presencia de los tres grupos de compuestos ensayados a concentraciones próximas a  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ :

- Mezcla de todos los compuestos orgánicos establecidos en la Norma (MCO I).
- Sólo Tetraclorometano (TCM).
- Mezcla de compuestos orgánicos II (MCO II): ciclohexano, 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano).

La información mostrada en la Figura V.2.8.6.7 hace evidente la necesidad de que la Norma distinga entre ensayos con interferentes antagónicos o ensayos con interferentes potenciadores y, por otro lado, se efectue un estudio que permita comprobar o descartar los efectos de otros posibles compuestos orgánicos que puedan tener tiempos de retención similares al del benceno, aspecto que reconoce el Proyecto de Norma que se cita a continuación.



**Figura V.2.8.6.6 – Influencia de las distintos interferentes orgánicos ensayados (MCO I, TCM y MCO II) sobre las lecturas de benceno. Cada punto corresponde al valor medio de 6 medidas individuales.**

### Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013

El Proyecto de Norma establece como posibles interferentes los compuestos orgánicos listados en la Tabla V.2.8.6.17, que son de obligada evaluación. Aunque indica que son interferentes típicos que pueden ser encontrados en la práctica, la relación no es limitante y puede ser ampliada con otros compuestos.

**Tabla V.2.6.17 - Mezcla de compuestos orgánicos, con una concentración individual próxima a 5 µg/m<sup>3</sup>, para evaluar los posibles interferentes en la medida de benceno por cromatografía de gases.**

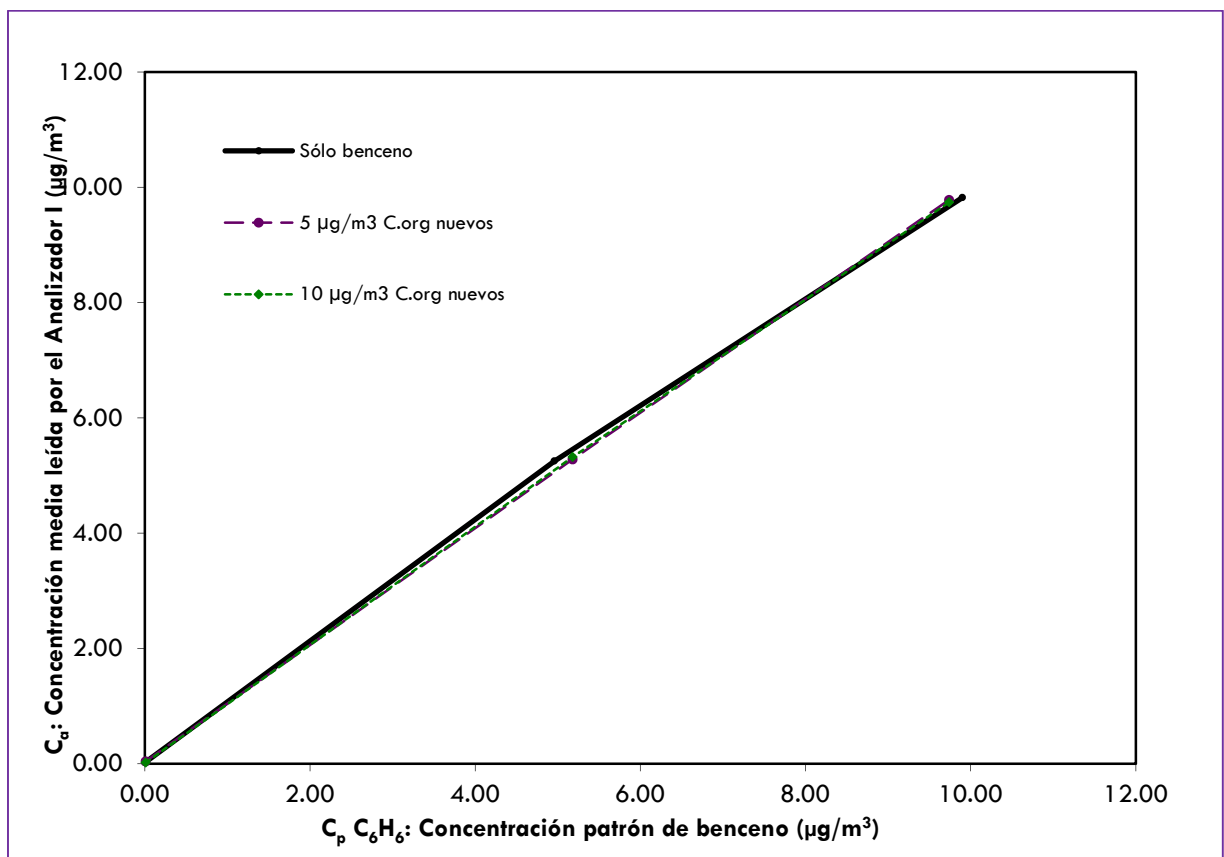
Compuestos Orgánicos
Metilciclopentano
2.2.3-trimetilbutano
2.4-dimetilpentano
<u>2.2.4-trimetilpentano</u>
Ciclohexano
2.3-dimetilpentano
2-metilhexano
3-etilpentano
Tricloroetileno
n-heptano
<u>1-butanol</u>

En este listado, el 2,2,4-trimetilpentano y el 1-butanol son nuevas incorporaciones. Sin embargo, El Proyecto de Norma elimina el TCM como interferente obligatorio a estudiar, lo cual resulta sorprendente dada su posible y común presencia en el aire ambiente (EPA-USA lo cataloga como un tóxico habitual en aire ambiente). Tras los resultados encontrados en este Trabajo, se estima de interés no eliminarlo de la relación como posible interferente a ensayar, aunque se propone evaluarlo de forma independiente del resto de los compuestos orgánicos. Por otra parte, el Proyecto de Norma indica que al inicio de la prueba debe realizarse un ajuste a la concentración de

rango y, a continuación, operar con  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sería más coherente ajustar a la misma concentración a la que se debe realizar el ensayo.

Para determinar la **influencia de los dos compuestos nuevos propuestos en el Proyecto de Norma**, se han llevado a cabo dos nuevos ensayos:

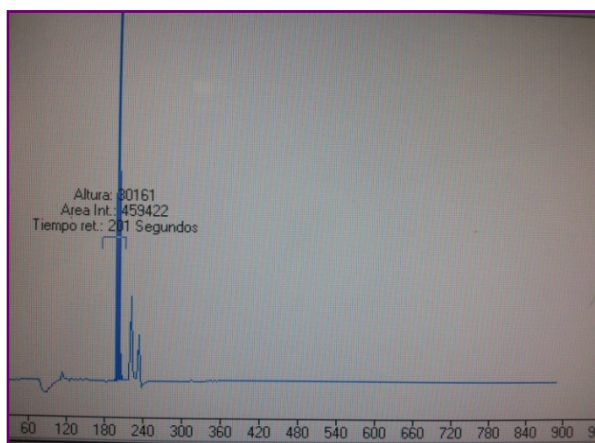
- En el primero se evalúa la influencia sobre las lecturas de benceno de una mezcla de 2,2,4-trimetilpentano y de 1-butanol a dos concentraciones distintas, 5 y  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para cada uno de los compuestos, ver Figura V.2.8.6.8.



**Figura V.2.8.6.7 – Figura V.2.8.6.8 – Influencia de los nuevos compuestos orgánicos (2,2,4-trimetilpentano y 1-butanol ) propuestos en el Proyecto de Norma 14662-3:2013 sobre la medida de benceno.**

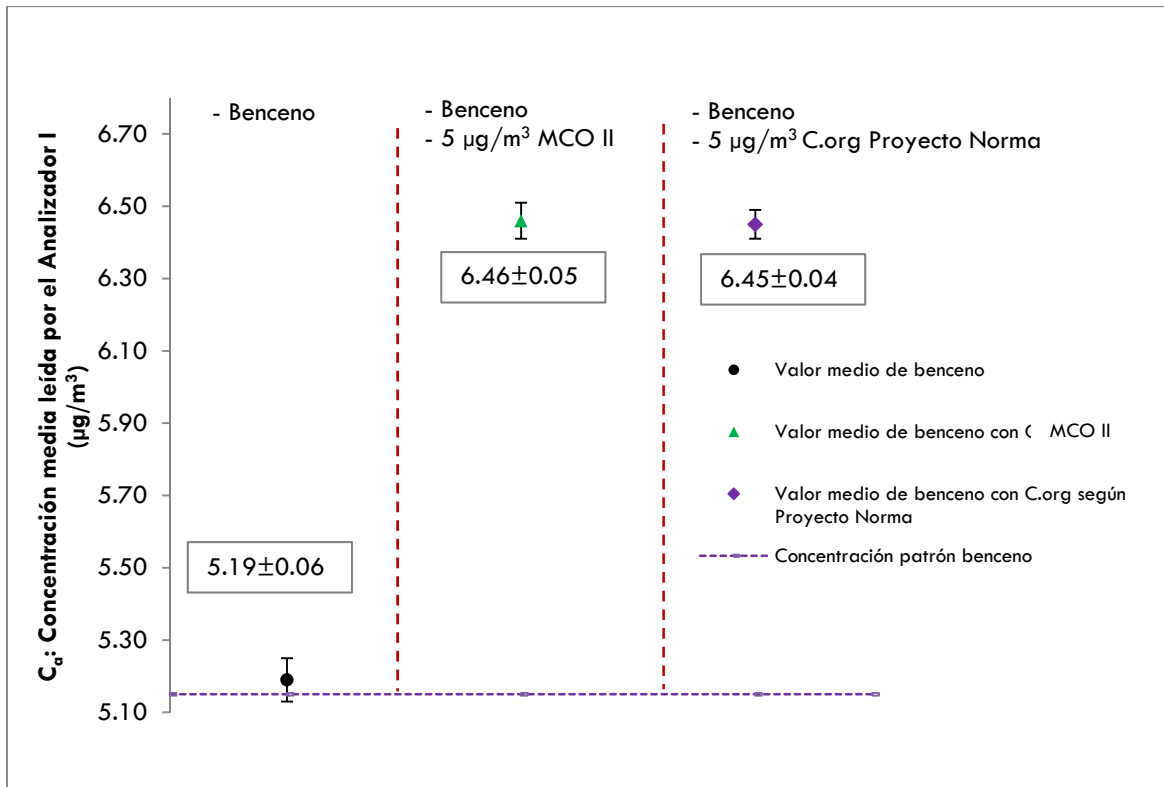
**Cada punto corresponde al valor medio de seis medidas individuales.**

En la Figura V.2.8.6.8 se aprecia que ninguno de los dos compuestos es interferente del benceno para las dos concentraciones ensayadas. Los dos compuestos tienen tiempos de retención mayores que el del benceno, como se observa en la Figura V.2.8.6.9, dando lugar a picos cromatográficos totalmente separados del pico de este.

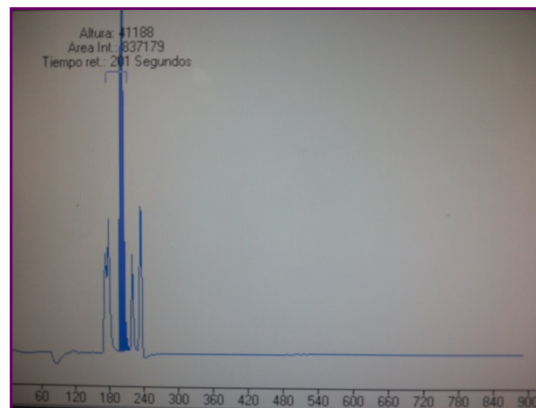


**Figura V.2.8.6.8 – Analizador I: Cromatograma de una mezcla de aire cero contaminado con benceno, 2,2,4-trimetilpentano y 1-butanol. El primer pico cromatográfico corresponde al benceno y los dos siguientes al 2,2,4-trimetilpentano y 1-butanol, respectivamente.**

- En el segundo ensayo se ha utilizado una mezcla de todos los compuestos orgánicos propuestos en el Proyecto de Norma, Tabla V.2.6.17, para determinar sus posibles interacciones en el análisis de benceno. Los resultados a la concentración de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno y  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada uno de los componentes se muestran en la Figura V.2.8.6.10. Se observa cómo las medidas de benceno son similares tanto con la presencia de 2,2,4-trimetilpentano y de 1-butanol en la Mezcla de Compuestos Orgánicos como sin la presencia de ellos (MCO II). Este mismo comportamiento fue observado a concentraciones comprendidas en un rango de entre  $0\text{-}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el benceno y  $0\text{-}10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para los interferentes del Proyecto de Norma. En definitiva, se confirma que estos dos nuevos compuestos (2,2,4-trimetilpentano y 1-butanol), no son interferentes del benceno para equipos de medida por cromatografía de gases similares al ensayado. La Figura V.2.8.6.11 muestra uno de los cromatogramas de este ensayo.



**Figura V.2.8.6.9 – Resultados de las medidas de benceno en aire ambiente al introducir en la corriente de aire benceno sólo, benceno más la Mezcla de Compuestos OrgánicosII (MCO II) y benceno más la mezcla de compuestos orgánicos del Proyecto de Norma.**



**Figura V.2.8.6.10 – Analizador I: Cromatograma de benceno, MCO II y los dos nuevos interferentes: 2,2,4-trimetilpentano y 1-butanol.**



### **V.2.9 RESUMEN DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO**

En la Tabla V.2.9.1 se resumen los resultados de las pruebas de laboratorio, informando sobre si los analizadores ensayados cumplen el criterio de aceptación según los procedimientos de la Norma, la dependencia con el nivel de concentración de ensayo de sus comportamientos y la importancia que la desviación de las medidas en el valor límite puede tener en la exactitud de la medida de benceno.

Como se observa en la Tabla V.2.9.1 el cincuenta por ciento de los ensayos verifican sus criterios de aceptación establecidos en la Norma. La otra mitad no lo hace. Excepto para la Influencia de la Presión del gas de muestra, el comportamiento de los analizadores depende de la concentración de ensayo, aunque esto no quiere decir obligatoriamente que los errores relativos guarden proporcionalidad a diferentes niveles de concentración.

**Tabla V.2.9.1 - Resumen del comportamiento de los Analizadores I y II en los ensayos de laboratorio en función del cumplimiento del criterio de aceptación de la Norma, del error relativo en el valor límite según propuestas de este Trabajo (respecto a unas condiciones de referencia) y de la dependencia con la concentración de benceno.**

Característica de funcionamiento indicada en la Norma	Verifica el criterio de aceptación según procedimientos de la Norma	Error relativo en el valor límite según propuestas de este Trabajo		Dependencia del comportamiento del analizador con el nivel de concentración	
		Ambos analizadores	Analizador I		Analizador II
Falta de Ajuste	NO		2.65	8.69	SI
Efecto memoria	SI		-	-	-
Deriva a corto plazo (24 horas)	SI		0.72	0.28	SI
Repetibilidad	SI		1.29 <sup>(1)</sup>	2.84 <sup>(1)</sup>	SI
Influencia de la presión de muestra	NO		0.13%/Pa <sup>(2)</sup>	0.06%/Pa <sup>(2)</sup>	NO
Influencia de la temperatura circundante	NO		0.47%/K <sup>(2)</sup>	6.02%/K <sup>(2)</sup>	SI
Dependencia del voltaje eléctrico	SI		0.26%/V <sup>(2)</sup>	0.21%/V <sup>(2)</sup>	SI
Influencia de la interferencia de ozono	SI		-	-	-
Influencia de la interferencia de la humedad relativa	NO		3.51	4.03	SI
Influencia de la interferencia de la suma de compuestos orgánicos	NO		69.31	38.34	SI

<sup>(1)</sup> Coeficiente de variación. <sup>(2)</sup> Condiciones de referencia: 101.3 kPa, 293 K y 220 V, respectivamente.

### V.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CAMPO

#### V.3.1 CONSIDERACIONES Y REQUISITOS OPERACIONALES GENERALES

La Norma indica que en los ensayos de campo se debe operar durante un periodo aproximado de tres meses (doce semanas) para evaluar los siguientes ensayos:

1. La Desviación típica de reproducibilidad
2. La Deriva a largo plazo
3. El Intervalo de mantenimiento
4. La Disponibilidad de los equipos

Conviene aclarar que la Norma denomina “periodo de operación desatendida” a los tres meses de los ensayos de campo, dado que utiliza el concepto al definir los ensayos 1 y 2. Durante dicho periodo no se debe recalibrar ninguno de los analizadores.

En la Tabla V.3.1.1 se indican los criterios de aceptación establecidos por la Norma para cada ensayo.

**Tabla V.3.1.1 - Características de funcionamiento y criterios de aceptación en los ensayos de campo según la Norma.**

Nº	Característica de funcionamiento	Parámetro	Criterio de aceptabilidad	Apartado de la Tesis
1	Desviación típica de reproducibilidad*	$S_{Rf}$	$<   0.25   \mu\text{g}/\text{m}^3$	V.3.2
2	Deriva a largo plazo del valor de rango en 14 días*	$d_{14}$	$<   10   \%$	V.3.3
3	Intervalo de mantenimiento		$> 14 \text{ d}$	V.3.4
4	Disponibilidad	$A_a$	$> 90\%$	V.3.5

\*Parámetros usados para el cálculo de la incertidumbre total.

Según la Norma, los ensayos de campo se deben llevar a cabo teniendo en cuenta lo siguiente:

1. La **Estación de Vigilancia Ambiental** para instalar los analizadores debe cumplir los requisitos citados en el Capítulo IV de Materiales y Métodos.
2. Después de la instalación de los dos cromatógrafos a evaluar en la estación de medida seleccionada, se debe verificar el funcionamiento adecuado de los equipos, que comprende las conexiones al distribuidor de muestreo, los flujos de gas de muestra, la temperatura circundante, la transmisión de datos y otros aspectos que se juzguen necesarios por el organismo designado. Los dos **analizadores deben funcionar en paralelo**, muestreando de un distribuidor común. Durante la duración de las pruebas de campo, la Norma también indica que no se puede realizar la recalibración de los equipos, aunque, si fuera necesario, pueden llevarse a cabo operaciones de mantenimiento establecidas por el fabricante (limpieza de filtros, verificación de conexiones, reposición del gas portador, etc.) o cualquier otra que sea imputable al sistema de toma de muestras o a la propia estación de vigilancia atmosférica.
3. Los requisitos operacionales para la determinación de la Deriva a largo plazo y la Desviación típica de la reproducibilidad son los siguientes: deben realizarse medidas de benceno a una concentración constante comprendida entre el 70% y el 90% del máximo del rango de certificación (entre 35 y 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) cada dos días durante las dos primeras semanas, y al menos cada catorce días durante las 10 semanas restantes. En cada una de ellas se deben realizar al menos cuatro medidas independientes sucesivas y registrar los resultados. Entre dichas verificaciones, los analizadores deben estar muestreando aire ambiente, cuyas medidas se utilizan para la prueba de la Reproducibilidad.

### V.3.2 DESVIACIÓN TÍPICA DE REPRODUCIBILIDAD EN CONDICIONES DE CAMPO

#### V.3.2.1 Definición

La Norma define la Desviación típica de reproducibilidad como el “grado de cercanía entre los resultados de medidas paralelas con dos analizadores en aire ambiente, realizadas en las mismas condiciones de medida. Las condiciones de reproducibilidad de campo incluyen el mismo procedimiento de medida, dos analizadores idénticos, utilizados en las mismas condiciones, misma estación de medida y período de operación desatendida”.

#### V.3.2.2 Ecuaciones y parámetros

La diferencia para cada medida paralela  $i$ ,  $d_{f,i}$ , se calcula mediante:

$$d_{f,i} = (C_{a1,f})_i - (C_{a2,f})_i \quad (\text{ec. V.3.2.2.1})$$

donde  $(C_{a1,f})_i$  y  $(C_{a2,f})_i$  son las lecturas  $i$ ésima del Analizador I y II, respectivamente.

La media de las diferencias de estas medidas se calcula a partir de:

$$\bar{d}_f = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} d_{f,i}}{n} \quad (\text{ec. V.3.2.2.2})$$

donde  $n$  es el número de medidas paralelas.

La Desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo,  $S_{Rf}$ , se calcula de acuerdo con:

$$S_{Rf} = \sqrt{\frac{\sum d_{f,i}^2}{2n}} \quad (\text{ec. V.3.2.2.3})$$

### V.3.2.3 Procedimiento operativo

Las concentraciones del Analizador II son promediadas horariamente por los responsables del seguimiento de la Red de Vigilancia en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, por lo que se dispone de 24 datos por día, salvo problemas operativos. Del Analizador I se dispone de datos quinceminutales que se promedian cada hora, con el fin de poder comparar las medias horarias paralelas de los dos analizadores.

### V.3.2.4 Criterio de aceptación

Como se indica en la Tabla V.3.1.1, la máxima Desviación típica de reproducibilidad establecida por la Norma debe ser inferior a  $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### V.3.2.5 Resultados del ensayo

En el Anexo VI del presente Trabajo se incluyen las concentraciones horarias de benceno en aire ambiente de los Analizadores I y II durante el ensayo de campo.

La Tabla V.3.2.5.1 expone los datos y parámetros definidos en el apartado V.3.2.2 para determinar la Desviación típica de reproducibilidad.

**Tabla V.3.2.5.1 - Desviación típica de reproducibilidad de los Analizadores I y II en campo. Datos y parámetros para su determinación.**

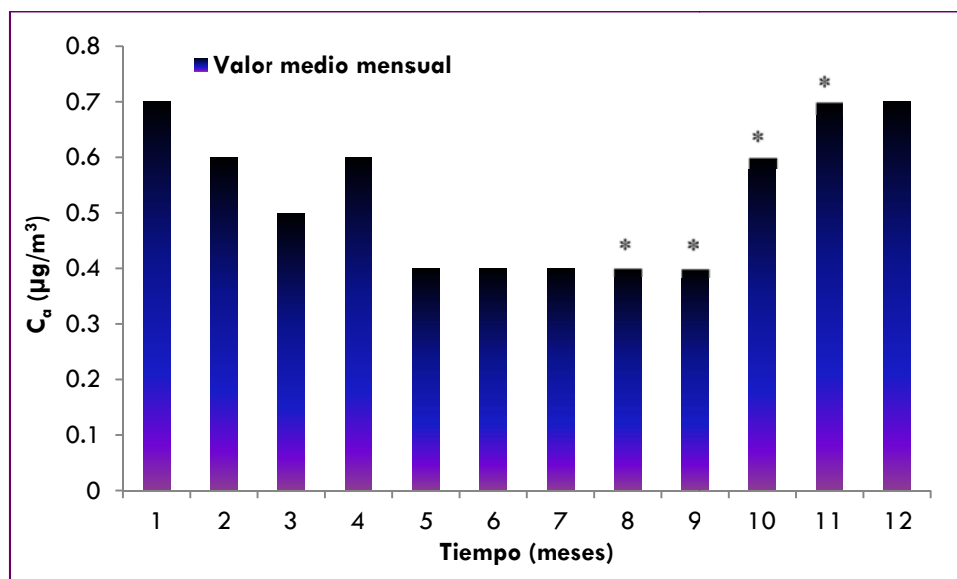
Parámetros	
$\sum d^2_{f,i} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	446.140
$n$	2178
$\frac{\sum d^2_{f,i}}{2n} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.102
$s_{Rf} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.320
Criterio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<   0.25

Como se observa en la Tabla V.3.2.5.1, la Desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo es superior al criterio de aceptación establecido por la Norma, por lo que los analizadores no superan los requerimientos de esta prueba.

### **V.3.2.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones**

En primer lugar, la Desviación típica de reproducibilidad en condiciones de campo consiste en registrar los datos de benceno en aire ambiente con los dos analizadores muestreando en paralelo durante los tres meses consecutivos (salvo los periodos de mantenimiento, medidas de la Deriva a largo plazo, etc.). El objetivo de este ensayo no es evaluar la exactitud de las respuestas de los analizadores respecto a la concentración ambiental real, sino que pretende determinar la uniformidad de las lecturas de los dos equipos; en otros términos, informa sobre el grado de aproximación de todas las parejas de lecturas tomadas simultáneamente por ambos equipos. No obstante, aunque no se determina la exactitud de los analizadores, resulta evidente que si se produjeran elevadas diferencias entre las lecturas simultáneas significaría que alguno o los dos cromatógrafos están dando lecturas inexactas.

En segundo lugar, cómo se citó en el Capítulo IV, por problemas logísticos, la única Estación de Vigilancia Ambiental disponible para llevar a cabo los ensayos de campo no fue urbana (como indica la Norma), sino que está ubicada en un entorno industrial y alejada de los viales de tráfico, donde, en general, las concentraciones de benceno son muy bajas (menores a  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), salvo en momentos puntuales donde se detectan niveles algo más elevados. Además, parte del ensayo fue llevado a cabo en los meses de verano-otoño (agosto a noviembre) en los que las concentraciones de los contaminantes en general y de benceno en particular, suelen ser las mínimas observadas durante el año, como consecuencia de la disminución de las actividades industriales y de las favorables condiciones meteorológicas de la zona, que facilita la dispersión de las emisiones contaminantes, ver Figura V.3.2.6.1. Así, los valores medios de benceno de los Analizador I y II fueron de  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. Ambos valores están por debajo del límite anual de benceno ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e incluso del umbral inferior de evaluación ( $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y, como se deduce de los ensayos de laboratorio, no son niveles recomendables para expresar con garantías comportamientos extrapolables a los valores más habituales de este contaminante en ambientes reales.



**Figura V.3.2.6.1 – Concentración media mensual de benceno en la Estación de Vigilancia Atmosférica de Alcantarilla (Murcia) para el año 2011. [Fuente: CARM].**

Nota: \* Meses del ensayo de campo.

El siguiente ejemplo aclara lo anterior: cuando las concentraciones medias ledías por los Analizadores I y II son  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente (cuya diferencia es de  $|0.35| \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), la Desviación típica de reproducibilidad es de  $0.248 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que verifica el criterio de aceptación. pero las concentraciones de benceno detectadas presentan diferencias relativas muy elevadas, del 41 y 70%, tomando como referencias cada una de las citadas concentraciones. Sin embargo, cuando las concentraciones medias ledías por los Analizadores I y II son más elevadas, por ejemplo,  $5.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $5.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente (cuyas diferencia y Desviación típica de reproducibilidad son las mismas que las del caso anterior), verifican también el criterio de aceptación, aunque esta vez con diferencias relativas de lecturas muy inferiores a las anteriores, del 6.4 y 6.0%, respectivamente.

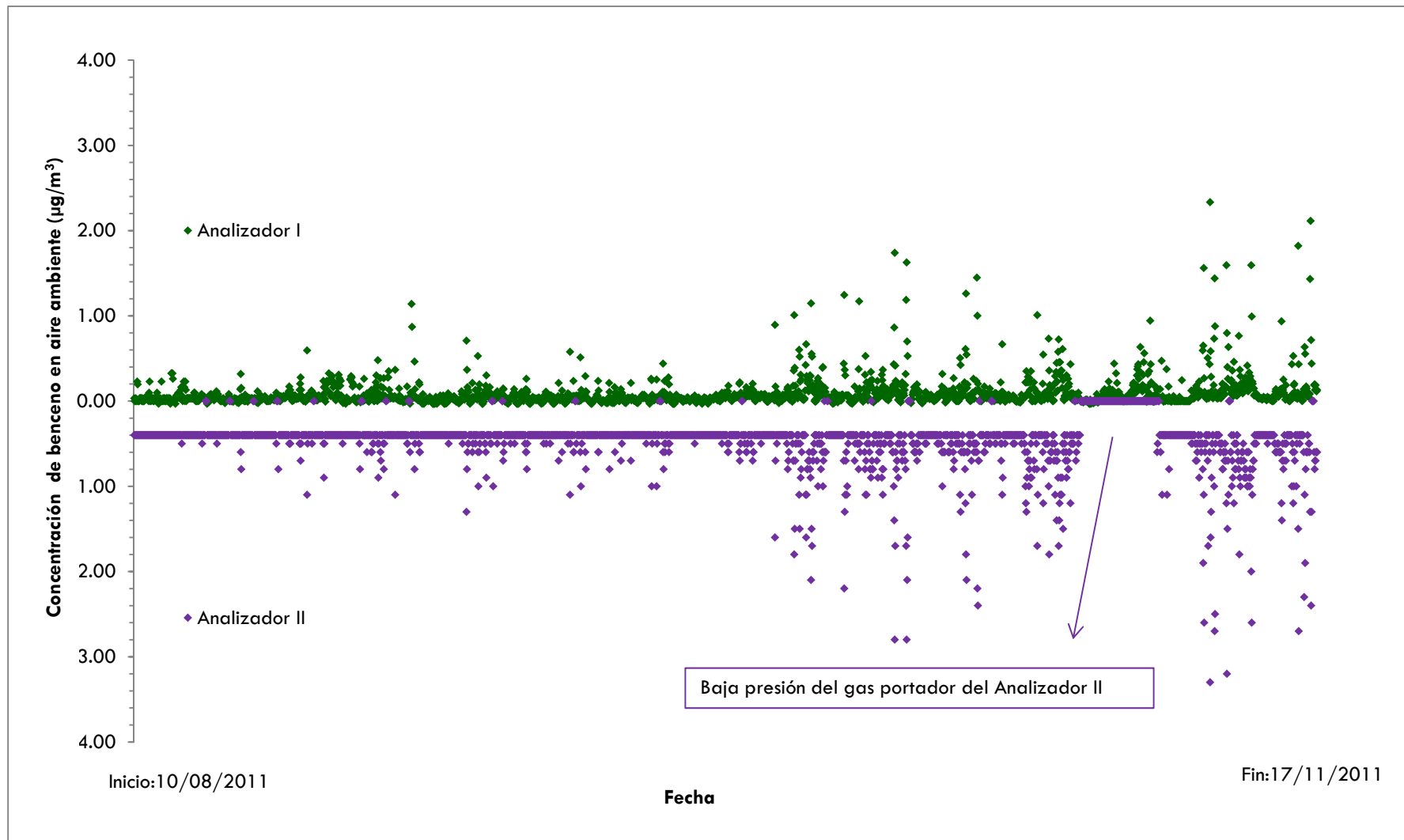
Así pues, conviene que los analizadores sometidos a ensayo estén ubicados en Estaciones de Vigilancia donde su entorno presente a lo largo del periodo del ensayo, diferentes niveles de concentraciones (bajos -inferiores a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -, medios -de  $2$  a  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - y altos -mayores a  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -), descartando aquellas donde los perfiles sean muy estables y de concentraciones muy bajas, dado que, como se ha demostrado antes, el criterio de aceptación es muy permisivo para concentraciones bajas, presentando diferencias porcentuales muy elevadas y, además, los datos de mayores concentraciones



ofrecerían una perspectiva más realista y útil. En definitiva: se propone que la Norma indique que la Estación de Vigilancia seleccionada para este ensayo deber ser tal que las concentraciones exteriores de benceno en aire ambiente pudieran tener niveles diferentes, similares a los indicados anteriormente.

Como se observa en la Figura V.3.2.6.2, el Analizador II proporciona niveles superiores de concentración a los del Analizador I, a pesar de que ambos fueron calibrados con el mismo procedimiento y de que, como se indica en el siguiente apartado, en el ensayo de la Deriva a largo plazo a la concentración de rango, el Analizador II proporcionó casi siempre valores inferiores a los del Analizador I. Por consiguiente, el análisis de la evolución de la Deriva a largo plazo de los equipos (Tabla V.3.3.5.1 y Figura V.3.3.7.1) no permite justificar este comportamiento, contradiciendo lo sucedido, de tal manera que parece producirse un cambio de comportamiento, esto es: a concentraciones bajas el Analizador II da lecturas más elevadas que el Analizador I, mientras que sucede lo contrario a concentraciones altas (rango). No obstante, la correlación entre las lecturas de aire ambiente de ambos analizadores fue significativa ( $P < 0.001$ ), con un coeficiente de correlación ( $r^2$ ) de 0.60.

Por último, se propone eliminar la ecuación V.3.2.2.2 dado que es innecesaria y no se utiliza para calcular la Desviación típica de reproducibilidad.



**Figura V.3.2.6.2 - Concentraciones de benceno durante el ensayo de campo para los Analizadores I y II (cada punto es la media de cuatro lecturas).**

### V.3.3 DERIVA A LARGO PLAZO

#### V.3.3.1 Definición

La Norma define la Deriva a largo plazo como “el cambio en las lecturas de cero o rango en el periodo de operación desatendida”.

#### V.3.3.2 Ecuaciones y parámetros

La Deriva a largo plazo en el nivel de rango,  $d_{14}$  (%), se calcula mediante:

$$d_{14} = \frac{|\bar{C}_{a_0} - \bar{C}_{a_{14}}|}{\bar{C}_{a_0}} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.3.3.2.1})$$

donde  $\bar{C}_{a_0}$  y  $\bar{C}_{a_{14}}$  son las medias de cuatro medidas individuales al inicio del ensayo y cada catorce días, respectivamente, expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La incertidumbre asociada a la Deriva a largo plazo en el valor de rango,  $u_d$ , debe calcularse, de acuerdo con la norma ENV 13005, mediante:

$$u_d = \frac{|\bar{C}_{a_0} - \bar{C}_{a_{14}}|}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec.V.3.3.2.2})$$

#### V.3.3.3 Procedimiento operativo

El procedimiento a llevar a cabo durante el ensayo de la Deriva con ambos analizadores es el siguiente:

1. Se desconectan los filtros para partículas situados en la entrada de los cromatógrafos.

2. Se suministra a los dos equipos una concentración de benceno conocida próxima a la de rango (entre el 70% y el 90% del máximo de rango de certificación), y una vez estabilizadas las lecturas, se registran cuatro medidas con cada equipo.
3. Tras finalizar cada una de las medidas puntuales se conectan de nuevo los filtros a los analizadores, y éstos al sistema de muestreo para proseguir midiendo las concentraciones ambientales de benceno.
5. Se repiten los apartados 1, 2 y 3 en intervalos de 14 días hasta completar, al menos, los tres meses del ensayo de campo.

El aspecto que se comenta a continuación no está establecido en la Norma pero resulta indispensable para llevar a cabo este ensayo de forma adecuada. Cabe indicar también que dicho aspecto se ha incluido en la redacción del Proyecto de Norma. Una vez calibrados los equipos al inicio de las pruebas de campo, se deben ajustar a la concentración de ensayo. Así, las lecturas de los dos analizadores proporcionadas la primera vez (al comenzar la prueba), sirven como referencia para todas las demás. En el caso de este Trabajo, se ha utilizado como concentración patrón  $40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y las lecturas medias de los Analizadores I y II fueron de  $40.51$  y  $40.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. Estos dos últimos valores son las referencias para determinar la evolución cronológica de la Deriva a largo plazo. Además, la concentración de ensayo debe ser siempre la misma en todas las verificaciones que se realicen a lo largo del periodo de ensayo (esto es, cada dos días las dos primeras semanas y cada 14 días durante los dos meses y medio restantes).

#### **V.3.3.4 Criterio de aceptación**

De acuerdo con la Norma, el mayor valor de  $d_{14}$ , antes definido, no debe ser superior al 10%.

#### **V.3.3.5 Resultados del ensayo**

La Tabla V.3.3.5.1 muestra las concentraciones medias de rango obtenidas cada dos semanas aproximadamente con los dos analizadores ensayados, así como las respectivas derivas calculadas de acuerdo con la ecuación V.3.3.2.1.

**Tabla V.3.3.5.1- Resultados del ensayo de deriva a largo plazo para los Analizadores I y II para la concentración patrón de 40.5 µg/m<sup>3</sup>.**

Muestreo/Fecha	Analizador I			Analizador II		
	$\bar{C}_a$ (µg/m <sup>3</sup> )	Deriva (%)	$U_d$ (µg/m <sup>3</sup> )	$\bar{C}_a$ (µg/m <sup>3</sup> )	Deriva (%)	$U_d$ (µg/m <sup>3</sup> )
1/10.08.2011	40.51	-	-	40.35	-	-
2/25.08.2011	34.01	16.68	1.87	30.15	25.28	2.94
3/09.09.2011	43.29	-6.86	-0.80	36.92	8.50	0.99
4/23.09.2011	37.33	7.85	0.92	30.54	24.31	2.83
5/07.10.2011	34.69	14.37	1.68	28.05	30.48	3.55
6/21.10.2011	31.97	21.08	2.47	37.76	6.42	0.75
7/04.11.2011	31.59	22.02	2.57	34.02	15.69	1.83
8/17.11.2011	31.12	23.18	2.71	26.97	33.16	3.86
<b>Criterio</b>		<10%			<10%	

Como se observa en la tabla V.3.3.5.1, ninguno de los analizadores cumplen el criterio de aceptación de esta prueba durante el periodo del ensayo, excepto en los muestreos 3 y 4 para el Analizador I y 3 y 6 para el Analizador II, en las cuales las derivas fueron inferiores al 10%. Resultados similares fueron encontrados por Locoge *et al.*, (2007) para un analizador similar a los evaluados en este Estudio.

### V.3.3.6 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

- Respecto a la **definición** establecida por la Norma para la Deriva a largo plazo se destacan dos aspectos:
  1. En el procedimiento operativo no se determina la Deriva a largo plazo del cero, sólo la correspondiente a la de rango. Por consiguiente, debe ser eliminada de la definición o, por el contrario, que sea incluida en el procedimiento operativo.
  2. Se propone que la definición incluya el periodo entre lecturas, que posteriormente en la ecuación V.3.3.2.1 se establece en catorce días.

Además, durante las dos primeras semanas la Norma indica que se tomen lecturas cada dos días, datos que no tiene en cuenta en ninguna prueba. Por tanto, se propone que esta prueba se defina como “el cambio de las lecturas de los analizadores respecto a las iniciales, correspondientes a una concentración próxima a la de rango, en intervalos de 14 días, que se llevan a cabo durante tres meses (que es el periodo de operación desatendida)”. Para efectuar el cálculo de la deriva se deben efectuar siete verificaciones, la primera al comenzar la prueba y las restantes cada dos semanas.

- La Norma debería resaltar que la concentración de referencia utilizada para esta prueba (comprendida entre el 70 y el 90% del máximo del rango de certificación) debe ser la misma para todas las verificaciones durante los tres meses de ensayo.
- Para obtener una media estadísticamente más representativa en cada determinación, se recomienda que la Norma establezca un mínimo de seis medidas individuales de la concentración de referencia.
- En el apartado de la Norma “8.6.4 Requisitos operacionales” se indica (textual) *“que durante la duración del ensayo de campo no debe hacerse ningún ajuste de cero y rango al analizador, porque esto influiría en la determinación de la Deriva a largo plazo”*. Y a continuación añade un comentario que resulta sorprendente: *“Los datos de medida del analizador solo deben corregirse numéricamente, asumiendo una deriva lineal desde la última verificación del cero y rango”*. A juicio de la redactora de esta Tesis la citada “corrección numérica” carece de sentido, sobre todo teniendo en cuenta los resultados heterogéneos y aleatorios de la deriva, sin tendencia definida, y aunque los resultados fueran uniformes, no se explica en la Norma el procedimiento a seguir ni el alcance y significado derivado de la citada corrección.

- Se propone que la Norma recomiende, siempre que sea posible, aumentar la frecuencia de las verificaciones en campo a al menos una vez a la semana, dadas las significativas derivas encontradas, Tabla V.3.3.5.1.
- Se ha evaluado si las fluctuaciones de la presión atmosférica durante el periodo de ensayo hayan podido ser una de las causas de la importante deriva observada, dado que las desviaciones encontradas a las dos semanas en la prueba de laboratorio “Deriva a corto plazo”, donde la variable “presión” fue controlada y constante durante todo el ensayo, no fueron tan elevadas.
- Respecto a la operación en campo, independientemente del EAT, el periodo de operación desatendida debe ser el periodo de tiempo que transcurre entre dos calibraciones o ajustes dentro del cual la Deriva debe estar dentro del criterio de aceptación (<10%). No obstante, si el fabricante del equipo especifica un periodo más corto de mantenimiento, entonces es éste el que debe tomarse como periodo de operación desatendida.

### **V.3.3.7 Resultados de los ensayos propuestos**

En la Figura V.3.3.7.1 se muestra la evolución de las lecturas de ambos analizadores para una concentración constante próxima a la de rango. Durante los primeros catorce días la frecuencia de las verificaciones de rango fue cada dos o tres días aproximadamente, y durante el resto del ensayo fue semanal, como se ha propuesto en el apartado V.3.3.6.

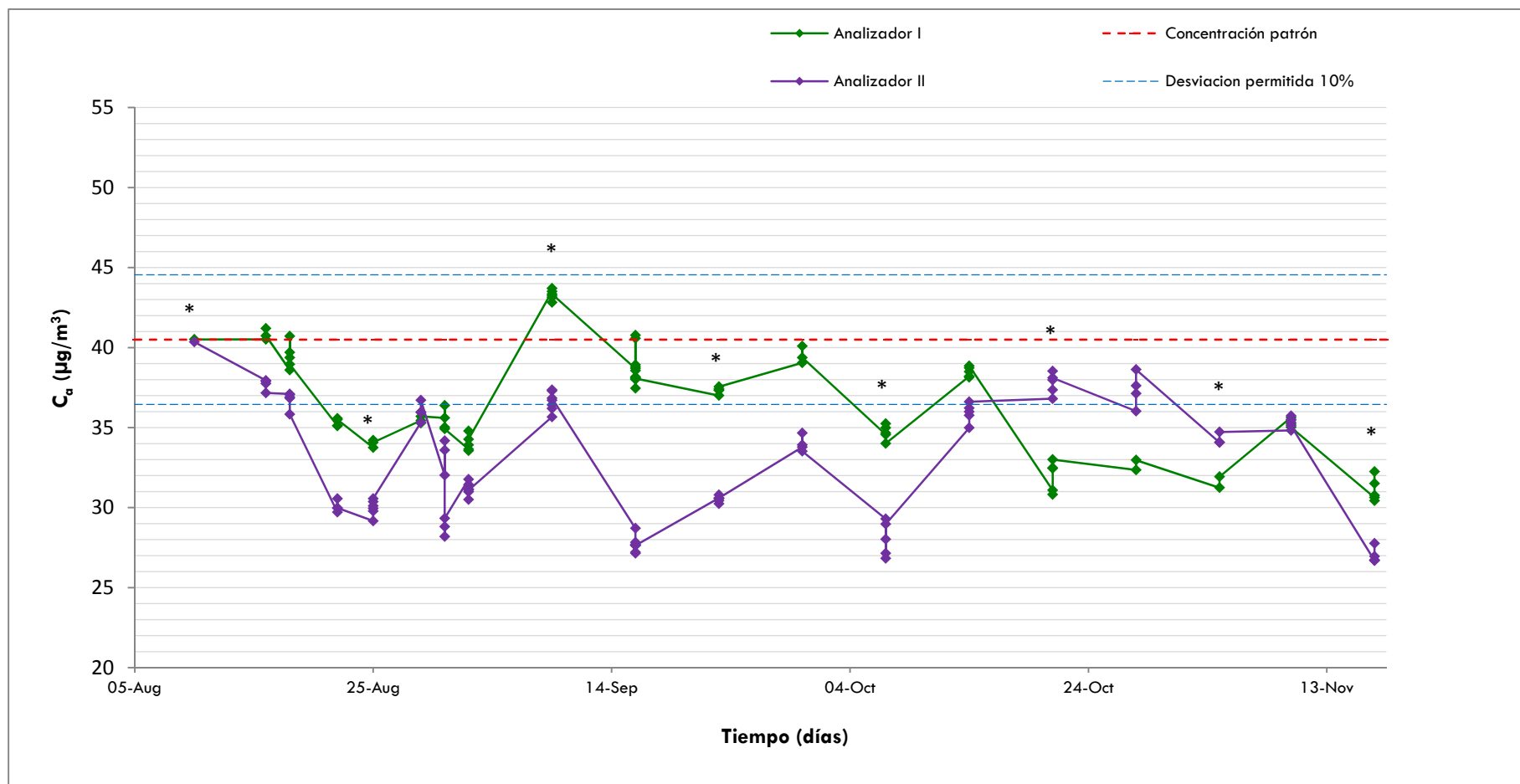


Figura V.3.3.7.1- Evolución de las lecturas de rango para los Analizadores I y II durante los tres meses de ensayo de campo.

Las líneas discontinuas en color azul corresponden al intervalo que establece el criterio de aceptabilidad.

**Nota:** \* Los puntos señalados con asterisco en la figura V.3.3.7.1 corresponden a las fechas utilizadas para el cálculo de la Deriva a largo plazo según la Norma (cada 14 días), Tabla V.3.3.5.1.



En esta evaluación la tendencia general de ambos analizadores muestra una disminución de las concentraciones leídas respecto a la concentración patrón.

Por otro lado, se indican las presiones atmosféricas y los tiempos de retención del benceno correspondientes a los días en los que se llevaron a cabo las verificaciones de rango en ambos analizadores, con objeto de determinar si la presión atmosférica tiene alguna influencia en los resultados.

**Tabla V.3.3.7.1 – Presiones atmosféricas, tiempos de retención del benceno en las columnas cromatográficas y concentraciones de rango leídas por los Analizadores I y II.**

Fecha	Analizador I			Analizador II		
	Presión atmosférica (kPa)	Tiempo de retención (s)	$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Presión atmosférica (kPa)	Tiempo de retención (s)	$\bar{C}_a$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
10.08.2011	100.8	198	40.51	100.8	206	40.35
16.08.2011	100.7	198	40.82	100.7	206	37.91
18.08.2011	100.2	198	39.47	100.2	206	36.75
22.08.2011	100.6	198	35.33	100.6	207	30.19
25.08.2011	100.25	198	34.01	100.25	206	30.15
29.08.2011	100.5	198	35.47	100.5	207	35.99
31.08.2011	99.85	197	35.48	99.85	206	31.02
02.09.2011	100.5	198	34.04	100.5	206	31.15
09.09.2011	100.4	198	43.29	100.4	206	36.92
16.09.2011	100.7	198	38.74	100.7	207	27.61
23.09.2011	100.4	198	37.33	100.4	207	30.54
30.09.2011	101.15	200	39.51	101.15	209	33.97
07.10.2011	100.65	198	34.69	100.65	207	28.05
14.10.2011	100.8	198	38.48	100.8	208	35.92
21.10.2011	100.9	198	31.97	100.9	206	37.76
28.10.2011	100.6	198	32.66	100.6	207	37.79
04.11.2011	98.6	196	31.59	98.6	201	34.02
10.11.2011	100.75	199.00	35.29	100.75	207	35.43
17.11.2011	101.15	200	31.12	101.15	209	26.97

Como se observa en la Tabla V.3.3.7.1, el día 04.11.2011 presentó la presión atmosférica más baja, lo que dio lugar a la disminución en el tiempo de retención del benceno. Por el contrario, los días 07.10.2011 y 17.11.2011 presentaron las presiones atmosféricas más elevadas y los tiempos de retención más altos. Estas variaciones en la presión atmosférica probablemente influyeron parcialmente en las lecturas de los

analizadores. No obstante, la correlación entre presión atmosférica y concentración leída durante el ensayo de campo no fue significativa para ninguno de los dos analizadores ( $P > 0.05$ ), debido probablemente a que la presión atmosférica no interviene como variable única, sino que el resto de parámetros (como la propia deriva, temperatura, etc.) también pudieron afectar, en distinto grado, a las fluctuaciones de las lecturas.

### V.3.4 INTERVALO DE MANTENIMIENTO

#### V.3.4.1 Definición

La Norma no define el concepto de intervalo de mantenimiento, pero se entiende que es el periodo de tiempo en el cual un analizador no necesita *a priori* actuaciones (mecánicas, eléctricas, etc.) para su funcionamiento adecuado.

#### V.3.4.2 Criterio de aceptabilidad

La Norma indica que el intervalo de mantenimiento podría ser igual a la duración del ensayo de campo (tres meses) a menos que el fabricante especifique un periodo de mantenimiento menor; o el periodo de tiempo desde que se inicia el ensayo de campo hasta que sucede cualquier mal funcionamiento, si este es menor. En cualquier caso, el intervalo de mantenimiento debe de ser mayor de 14 días. Durante dicho periodo, los analizadores no deben necesitar ningún mantenimiento o ajuste regular.

#### V.3.4.3 Resultados del ensayo

El intervalo de mantenimiento para el Analizador I fue de tres meses de duración, correspondientes al ensayo de campo. Sin embargo, el Analizador II fue sometido a un proceso de mantenimiento el día 11/10/2011, programado con antelación a los ensayos de campo por los técnicos encargados del mantenimiento de la estación de vigilancia. Por consiguiente, su intervalo de mantenimiento fue de 62 días. **En resumen, ambos analizadores han tenido un intervalo de mantenimiento superior a dos semanas.**

#### V.3.4.4 Estudio crítico del ensayo y propuestas de modificaciones

Se estima más conveniente que el intervalo entre mantenimientos preventivos consecutivos durante la operación en campo no sobrepasara un mes, haciéndolos coincidir, si fuera necesario, con las calibraciones de los equipos. De esta manera se optimiza la logística y se realiza un seguimiento menos dilatado.

La Norma debería definir con mayor detalle el concepto de “ajuste regular” y concretar qué tipo de mantenimiento se permite durante el ensayo de campo.

### V.3.5 DISPONIBILIDAD

#### V.3.5.1 Definición

La Norma define la Disponibilidad como la “fracción del periodo de tiempo total para el cual los datos medidos válidos de la concentración de aire ambiente están disponibles”. Se trata de verificar la operación correcta de los analizadores. Esta definición se aclara en los siguientes apartados.

#### V.3.5.2 Ecuaciones y parámetros

La Disponibilidad del analizador,  $A_a$  (%), según la Norma se calcula mediante:

$$A_a = \frac{t_u}{t_t} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.3.5.2.1})$$

donde  $t_u$  es el periodo total, en horas, con datos de medida válidos y  $t_t$  es el periodo de tiempo del ensayo de campo (tres meses), en horas, menos el tiempo gastado en la verificación de cero y de rango y en el mantenimiento.

Se estima que la Norma no establece con claridad los significados de los periodos  $t_u$  y  $t_t$ , por lo que se hace indispensable proponer en este apartado definiciones más concisas que respondan al objetivo de la prueba, basadas en los siguientes planteamientos:

1. El periodo  $t_t$  es la diferencia (en horas) del tiempo total de la prueba (tres meses) y los periodos siguientes, **no atribuibles al analizador**:

- 1.1 Los correspondientes para llevar a cabo cualquier acción externa al analizador (por ejemplo, averías, roturas o obstrucciones del sistema de toma de muestras; temperaturas anómalas de la Estación de Vigilancia; reposición de botellas de gas portador por agotamiento del mismo o disminución de la presión de este por debajo de la consigna; cortes de suministro eléctrico, etc.). El periodo de tiempo a tener en cuenta para

cada una de las situaciones anteriores, comprende desde el momento en el que se detecta que las lecturas son anormales (no válidas) e imputables a la situación causal, hasta que se obtienen de nuevo lecturas consideradas válidas (que incluye, por ejemplo, el periodo de estabilización, tras la resolución de la anormalidad).

- 1.2 Los periodos necesarios para llevar a cabo la prueba de la Deriva a largo plazo. Debe tenerse en cuenta que estos periodos pueden ser significativos, dado que se trata de numeras verificaciones y cada una ellas puede tener una duración de unas 3 horas. En este último caso los periodos a tener en cuenta son aquellos en los que no se dispone de datos ambientales estimados válidos.
2. En cuanto a  $t_u$ , es el tiempo (en horas) obtenido por diferencia de  $t_i$  y los periodos siguientes que **son imputables al analizador**:
    - 2.1 Los necesarios para llevar a cabo los mantenimientos periódicos establecidos por el fabricante del equipo, si fuera necesario. Conviene insistir en que los mantenimientos no incluyen la calibración de los equipos.
    - 2.2 Los requeridos para solucionar anormalidades del analizador surgidas durante el ensayo. Por ejemplo: fuga del circuito interno del gas de muestra o gas portador, rotura o avería de cualquier elemento esencial (columnas pre concentradora o cromatográfica, detector, válvula de distribución de los distintos caudales de gases, etc.) o anormalidades del sistema de toma de datos (ordenador o componentes electrónicos). Cabe señalar que si la avería o anormalidad implica la calibración del equipo, la prueba no sería válida y habría que detener el ensayo, dado que la calibración afectaría a los resultados de la Deriva a largo plazo y de la Desviación típica de reproducibilidad.

El momento a partir del cual se comienza a contabilizar el tiempo de esta prueba (tres meses) es desde que se dispone de datos válidos. Esto supone que se ha

realizado previamente la calibración y comienza la obtención de datos ambientales considerados correctos.

En el apartado V.3.5.5 se explica el cálculo de los periodos anteriores ( $t_u$  y  $t_i$ ) con los datos reales de la prueba.

### **V.3.5.3 Criterio de funcionamiento para la Disponibilidad**

La disponibilidad de cada analizador, definida según la ecuación V.3.5.2.1, debe ser  $>90\%$ .

### **V.3.5.4 Procedimiento operativo**

La Norma indica que deben realizarse verificaciones de la operación correcta de los analizadores al menos cada catorce días durante el ensayo de campo, aunque recomienda que se realicen diariamente. Estas verificaciones incluyen comprobaciones de la emisión de datos, ausencia de señales de alarma y otros parámetros pertinentes. Deben registrarse el día, la naturaleza y la duración de cualquier mal funcionamiento.

### **V.3.5.5 Resultados del ensayo**

El Analizador I se trasladó desde las instalaciones de la Universidad de Murcia a la Estación de Vigilancia Atmosférica de Alcantarilla el día 29 de Julio de 2011, siendo adecuadamente instalado y verificado. El Analizador II es el que habitualmente está ubicado en dicha estación. Ambos equipos se dejaron en funcionamiento durante una semana antes de iniciar los ensayos de campo para asegurar su adecuado comportamiento.

El ensayo de campo se inició el día 10 de Agosto de 2011 y finalizó el día 17 de Noviembre de 2011, por consiguiente la duración total del ensayo fue de 99 días, esto es, catorce semanas como se indica en la Tabla V.3.5.5.1. Los días en los que no se dispone de todos los datos, debido a diferentes circunstancias, corresponden a las casillas sombreadas de la Tabla V.3.5.5.1, detallándose la causa de la indisponibilidad en la Tabla V.3.5.5.2.

**Tabla V.3.5.5.1 – Calendario del ensayo de campo. Las casillas sombreadas corresponden a los días en los que no se dispone de todos los datos de benceno por diversas circunstancias.**

Mes	L	M	X	J	V	S	D
<b>Ago</b>			10	11	12	13	14
	15	16	17	18	19	20	21
	22	23	24	25	26	27	28
	29	30	31				
<b>Sep</b>				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		
<b>Oct</b>						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						
<b>Nov</b>		1	2	3	4	5	6
	7	8	9	10	11	12	13
	14	15	16	17			

**Tabla V.3.5.5.2 – Días y horas de las que no se disponen de todos los datos horarios de concentraciones de benceno y sus correspondientes causas.**

Día	Hora	Motivo
10/08/2011	10:00-13:00	Calibración y Verificación de rango
16/08/2011	10:00-12:00	Verificación de rango
18/08/2011	10:00-12:00	Verificación de rango
20/08/2011	10:00-12:00	Verificación de rango
22/08/2011	10:00-12:00	Verificación de rango
25/08/2011	12:00 y 13:00	Verificación de rango
29/08/2011	12:00-14:00	Verificación de rango
31/08/2011	14:00 y 15:00	Verificación de rango
02/09/2011	12:00-14:00	Verificación de rango
09/09/2011	12:00-14:00	Verificación de rango
10/09/2011	09:00 y 10:00	Corte eléctrico
16/09/2011	12:00-14:00	Verificación de rango
23/09/2011	15:00-17:00	Verificación de rango
30/09/2011	13:00 y 14:00	Verificación de rango
07/10/2011	12:00, 18:00 y 19:00	Verificación de rango
11/10/2011	11:00	Mantenimiento
14/10/2011	13:00-17:00	Verificación de rango
21/10/2011	13:00-15:00	Verificación de rango
28/10/2011	13:00-15:00	Verificación de rango
29/10/2011-03/11/2011	Todas	Baja presión del Gas portador
04/11/2011	00:00-11:00	Baja presión del Gas portador
04/11/2011	11:00	Instalación Gas portador (Mantenimiento)
04/11/2011	14:00-16:00	Verificación de rango
10/11/2011	13:00-15:00	Verificación de rango
17/11/2011	13:00-16:00	Verificación de rango

A continuación se comentan las causas que motivaron la ausencia de datos de la Tabla V.3.5.5.2.

- Las **verificaciones del valor de rango**, utilizadas para el cálculo posterior de la Deriva a largo plazo, se llevaron a cabo con mayor frecuencia (cada dos días, aproximadamente) durante las dos primeras semanas, y una vez por semana durante el resto del ensayo de campo, como se puede observar en la Tabla V.3.5.5.2.



- Durante los días comprendidos entre el 29/10/2011 y el 4/11/2011 **la presión de entrada del gas portador** fue insuficiente, debido al agotamiento de la botella de dicho gas. El día 04/11/2011 se procedió a la instalación de una nueva botella.
- El 10/09/2011 se produjo un **corte en el suministro eléctrico** de una hora de duración.
- El 11/10/2011 se llevaron a cabo **operaciones de mantenimiento del analizador**.

Para calcular el valor de  $t_t$  (ec. V.3.5.2.1), que fue de 2157 horas, se ha tenido en cuenta el periodo total del ensayo de campo (2376 horas), al que se ha descontado 61 horas empleadas en las verificaciones de rango para la Deriva a largo plazo, 156 horas de los días comprendidos entre el 29/10/2011 y el 04/11/2011 debido a la baja presión del gas portador y 2 horas del día 10/09/2011 debido a cortes del suministro eléctrico.

Para calcular el valor de  $t_u$  (ec. V.3.5.2.1), que fue de 2156 horas, se ha tenido en cuenta el valor de  $t_t$  descontándole 1 hora del día 11/10/2011 por mantenimiento del analizador. Por tanto, **el periodo de disponibilidad de los analizadores,  $A_a$ , fue del 99.95%, lo que verifica el requisito operativo establecido por la Norma (>90%).**

#### **V.3.5.6 Estudio crítico de la prueba y propuestas de modificaciones**

El objetivo de este ensayo, a juicio de la redactora de este Trabajo, es asegurar que los analizadores operen durante un periodo representativo amplio, al objeto de disponer de suficientes datos para evaluar su comportamiento continuado en el tiempo. En otros términos, es determinar el porcentaje de medidas válidas que el analizador tiene a lo largo de un tiempo determinado como característica intrínseca de funcionamiento. Por ello, la Norma debe indicar que la naturaleza de cualquier mal funcionamiento que de lugar a la ausencia de datos en  $t_u$  debe ser exclusivamente

asociada al analizador ensayado (rotura de un fusible, obstrucción o desconexión de una conducción interna, rotura de un elemento fungible, etc.), y no a problemas imputables a causas externas al equipo como son las debidas al mantenimiento de la estación de vigilancia. Se estima que las definiciones propuestas en el apartado V.3.5.2 de los periodos  $t_i$  y  $t_u$  aclaran los conceptos de esta prueba.

No obstante, independientemente de esta característica de funcionamiento, la Norma debería asegurar la validez de los ensayos de campo en sí, comprobando que los analizadores han estado operando durante un porcentaje elevado de tiempo durante los tres meses de duración (90 días aproximadamente) de los ensayo de campo, dado que si uno o los dos analizadores hubieran permanecido sin medir, por causas intrínsecas o externas a ellos, por ejemplo, el 20% del tiempo (18 días), no deberían de considerarse válidos los ensayos de campo, a pesar de que  $A_a$  cumpla con el criterio de aceptabilidad. Por consiguiente, se propone que se determine la Validez de los ensayos de campo,  $V_{ec}$ , en %, mediante:

$$V_{ec} = \frac{t_d}{t_e} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.3.5.6.1})$$

donde  $t_e$  es el tiempo total de los ensayos de campo (aproximadamente 90 días) y  $t_d$  es el tiempo total  $t_e$  menos cualquier periodo de tiempo con datos no válidos debido tanto a problemas y/o mantenimientos de la Estación de Vigilancia como de los analizadores de ensayo.

### V.3.6 PROPUESTAS DE MODIFICACIONES A LAS CONSIDERACIONES Y REQUISITOS OPERACIONALES GENERALES DE LOS ENSAYOS DE CAMPO

1. La Norma no indica explícitamente que los analizadores deben ser calibrados al comienzo de los ensayos de campo. Este aspecto es primordial para la verificación de los ensayos. En este caso, ambos equipos se calibraron en un rango de 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , al igual que en las pruebas de laboratorio, y no se recalibraron hasta el final de los ensayos. La calibración se realizó en la Estación de Vigilancia Ambiental en la cual se llevaron a cabo los ensayos de campo. De esta manera las pruebas se realizan en las mismas condiciones operativas que en la calibración.
2. Dada la variabilidad de las concentraciones de benceno en ambientes reales, así como los diferentes tiempos de respuesta de los analizadores, es necesario que ambos cromatógrafos estén programados para tomar sus respectivas muestras (sobre todo la fase de aspiración) al mismo tiempo, y además, que los citados análisis tengan la misma duración. Así, un desfase de 10 segundos en los ciclos analíticos de ambos cromatógrafos provocaría un desfase acumulado de 40 segundos en la primera hora (ya que cada ciclo tiene una duración de 15 minutos) y de 6720 segundos a la semana (112 minutos), lo cual supondría dificultades para seleccionar y agrupar las parejas de datos adecuadas para la prueba de la Desviación típica de reproducibilidad. En este Trabajo, el proceso de puesta en marcha de los dos cromatógrafos se inició en el mismo instante, y se programaron para que la duración de los ciclos analíticos coincidiera. Este procedimiento se repitió siempre que alguno de los equipos sufrió alguna incidencia.
3. La Norma no establece si las verificaciones de rango se deben hacer con o sin humedad. Dado que se comprobó en los ensayos de laboratorio que la humedad absoluta interfiere significativamente en las lecturas de los analizadores, las verificaciones de rango se llevan a cabo con aire seco. No obstante el problema de dicha interferencia es un tema importante, dada la presencia permanente de humedad a niveles variables, que debe resolver el fabricante de los analizadores.

4. El concepto de periodo de operación desatendida para los EAT no está explícitamente definido en la Norma, aunque parece que lo establece haciéndolo coincidir con los tres meses de duración del ensayo de campo, durante el cual el cromatógrafo no se calibra. Aquí también se ha utilizado el mismo criterio.
  
5. Se entiende que debería aclararse la actuación del laboratorio de certificación que realiza los EAT, en el sentido siguiente: ¿conviene que culmine todo el tiempo del ensayo (tres meses), si tras un periodo menor se comprueba que los equipos presentan desviaciones en las pruebas de la Deriva a largo plazo o de la Desviación típica de reproducibilidad que indiquen claramente que no superaran alguno de los criterios de aceptabilidad establecidos?. Cómo se ha comentado en apartados anteriores, en este Trabajo se ha efectuado el ensayo de campo durante el periodo total establecido, aunque se constató a los pocos días de comenzar las pruebas que los equipos mostraban importantes desviaciones, cuya continuidad confirmaron la inacceptabilidad de los resultados. No obstante se llevó a cabo la evaluación al objeto de comprobar el comportamiento a lo largo de todo el periodo de ensayo.

### V.3.7 PROYECTO DE NORMA prEN 14662-3:2013

El Proyecto de Norma introduce la excepcionalidad de realizar el ensayo de campo durante dos o varios periodos de tiempo cortos, pero cuya duración total sea al menos de tres meses. Este procedimiento sólo será válido cuando la necesidad esté justificada (ejemplo en caso de interrupciones relacionadas con la operación o cambio de Estación de Vigilancia Atmosférica).

El proceso de selección de la Estación de Vigilancia donde llevar a cabo los ensayos de campo añade y/o modifica los siguientes requisitos:

- La localización será urbana y a menos de 10 metros del bordillo.
- Voltaje eléctrico estable

Por otro lado, como se citó anteriormente en el ensayo de la Deriva a largo plazo, el Proyecto de Norma indica que los analizadores deben ser ajustados a una concentración próxima a la de rango al inicio del ensayo de campo. Asimismo, también establece que el ensayo de la Deriva se realice tanto a la concentración de rango (en este caso, entre el 70 y el 80% del máximo de certificación) como a la concentración de cero, utilizando esta última para el cálculo de la deriva en rango:

$$d_{14} = \frac{|\bar{C}_{a_{14}} - \bar{C}_{a_0}| - d_0}{\bar{C}_{a_{14}}} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.3.7.1})$$

donde  $d_0$  es la diferencia de las lecturas de benceno de cero al inicio y al final de cada periodo de tiempo. El criterio de aceptación es el mismo.

Por último, contempla como característica de funcionamiento el “Periodo de operación desatendida”, entendida como el periodo de tiempo durante el cual la Deriva a largo plazo del analizador es inferior al 10%, y no considera la característica “Intervalo de mantenimiento” descrita en la Norma.

### V.3.8 RESUMEN DE LOS ENSAYOS DE CAMPO

En la Tabla V.3.8.1 se resumen todas las pruebas de campo en función de si cumplen el criterio de aceptación y del comportamiento observado en relación a la dependencia con el nivel de concentración de ensayo.

**Tabla V.3.8.1 - Cuadro-resumen del comportamiento de analizadores en los ensayos de campo en función del cumplimiento del criterio de aceptación y de su dependencia con la concentración de benceno.**

Característica de funcionamiento	Verifica el criterio de aceptación	Dependencia con el nivel de concentración
*Desviación típica de reproducibilidad	NO	-
*Deriva a largo plazo del valor de rango en 14 días	NO	-
Intervalo de mantenimiento	SI	-
Disponibilidad	SI	-

A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de campo no se puede determinar si existe o no dependencia de la deriva y la reproducibilidad con el nivel de concentración ensayado.

## V.4 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DE LA MEDIDA

La Norma define el concepto de **incertidumbre** como “el parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente atribuirse al mensurando” y el de **incertidumbre típica** como “la incertidumbre del resultado de una medida expresada como desviación típica”, tal y como se citó en el apartado IV.2.1.3.

### V.4.1 Objeto

El objeto de este apartado es determinar la incertidumbre total con la que se mide una concentración determinada, que en este caso es valor límite de benceno. Se entiende que los conceptos de “Incertidumbre total” e “Incertidumbre expandida” son sinónimos.

Cabe recordar que para que un cromatógrafo diseñado para medir benceno en aire sea de Tipo Aprobado debe cumplir:

- i) Con cada uno de los criterios de aceptación de las características de funcionamiento descritas en los **ensayos de laboratorio**,
- ii) con cada uno de los criterios de aceptación de las características de funcionamiento descritas en los **ensayos de campo**,
- iii) que la **incertidumbre expandida** en el **valor límite** sea inferior al 25%, criterio establecido en la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*.

La Norma realiza el cálculo de la Incertidumbre total en dos etapas:

- i) En primero lugar, la denominada **Incertidumbre típica combinada de laboratorio** utilizando los datos de las pruebas de laboratorio siguientes: Falta de Ajuste, Repetibilidad, Influencia de los Interferentes y la Dependencia con la Temperatura circundante, la Presión del gas de muestra

y el Voltaje. Como puede observarse, no se incluyen las incertidumbres correspondientes al Efecto Memoria y a la Deriva a corto plazo.

- ii) Y posteriormente, lleva a cabo un nuevo cálculo de la **Incertidumbre total reemplazando los valores de la Deriva a corto plazo y de la Repetibilidad del ensayo de laboratorio por los valores de la Deriva a largo plazo y de la Reproducibilidad del ensayo de campo**. Conviene indicar que la redacción del procedimiento es errónea, dado que el valor de la Deriva a corto plazo no puede ser reemplazado por el valor de la Deriva a largo plazo, puesto que en la incertidumbre de las pruebas de laboratorio la citada deriva está excluida del cálculo. Por tanto, se entiende que se debe partir de la incertidumbre obtenida con las pruebas de laboratorio (apartado i), pero sustrayendo la incertidumbre de la Repetibilidad del ensayo de laboratorio y añadiendo las correspondientes a la Desviación estándar de Reproducibilidad de campo y a la Deriva a largo plazo.

Se cree probable que la Deriva a corto plazo no se considera en la Incertidumbre combinada de laboratorio debido a que está implícitamente incluida en todas las demás pruebas, dado que cada vez que evaluamos un parámetro, primero establecemos unas condiciones iniciales de referencia y después se cambia el parámetro a evaluar y se vuelve a medir. Desde la primera a la última lectura transcurre un determinado periodo de tiempo y durante el mismo, si el equipo tiene deriva, la lectura final está influida por ambos parámetros (el evaluado y la deriva). Si se incluyera estaríamos “contabilizando” dos veces la incertidumbre debida a la deriva. Respecto al Efecto memoria, la Norma indica que considera despreciable su contribución a la Incertidumbre. Si fuera significativo, también estaría incluido en otros ensayos e influiría de manera aleatoria en las lecturas, dado que la influencia de las masas de benceno “retenidas” pueden disminuir o aumentar las concentraciones leídas, dependiendo de cuando se produzca el proceso anómalo (de retención o desorción de las masas de benceno) y la coincidencia o no de los tiempos de retención de las masas de la muestra normal (no retenida) y de la correspondiente a la anormalmente retenida.



#### V.4.2 Ecuaciones, parámetros y procedimiento de cálculo según la Norma 14662-3:2006

El procedimiento de cálculo de las incertidumbres está detallado en la Norma, y se basa en los establecidos en las Normas ENV 13005:1999 y UNE EN ISO 14956:2003. Esta última explica con mayor detenimiento el procedimiento general a seguir para evaluar la aptitud de los métodos de medida, y define la mayoría de las expresiones utilizadas en el cálculo de las incertidumbres. Dichas expresiones no han sido objeto de análisis en este Trabajo.

La estimación de la **incertidumbre típica combinada de laboratorio**,  $u_{c1}$ , calculada en el valor límite, se obtiene de acuerdo con la ecuación:

$$u_{c1} = C_{VL} \sqrt{\sum_i \frac{u_{i1}^2}{C_{pi}^2}} \quad (\text{ec. V.4.2.1})$$

donde  $u_{i1}$  es la incertidumbre típica obtenida en el ensayo  $i$  de laboratorio a la concentración patrón de ensayo  $C_{pi}$  y  $C_{VL}$  es el valor límite ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La expresión para determinar **la incertidumbre típica combinada de laboratorio y campo**,  $u_{c2}$ , calculada en el valor límite, se obtiene mediante:

$$u_{c2} = C_{VL} \sqrt{\sum_i \frac{u_{i2}^2}{C_{pi}^2}} \quad (\text{ec. V.4.2.2})$$

donde  $u_{i2}$  es la incertidumbre típica obtenida en el ensayo  $i$  de laboratorio y/o campo a la concentración patrón de ensayo  $C_{pi}$  y  $C_{VL}$  es el valor límite ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

En las ecuaciones V.4.2.1 y V.4.2.2,  $C_{pi}$  debe ser la más próxima posible a  $C_{VL}$ .

La Norma determina la **incertidumbre expandida**,  $U_{\text{exp}}$ , para el nivel de confianza del 95%, multiplicando  $u_{c1}$  o  $u_{c2}$  por un factor de cobertura  $k=2$ .

$$U_{\text{exp}} = u_c \cdot 2 \quad (\text{ec. V.4.2.3})$$

En los siguientes apartados se detallan los cálculos de cada una de las incertidumbres típicas,  $u_{c1}$  o  $u_{c2}$ , mencionadas anteriormente.

#### V.4.2.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada a partir de las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio, $u_{c1}$ .

La expresión indicada en la Norma para determinar la incertidumbre típica combinada,  $u_{c1}$ , calculada mediante los ensayos de laboratorio (ec. V.4.2.1) puede ser desarrollada de la siguiente manera:

$$u_{c1} = C_{VL} \cdot \sqrt{\frac{u_l^2}{C_{pl}^2} + \frac{\sigma^2}{C_{pr}^2} + \frac{u_{Pr}^2}{C_{pPr}^2} + \frac{u_{Ts}^2}{C_{pTs}^2} + \frac{u_V^2}{C_{pV}^2} + \frac{u_{HR}^2}{C_{pHR}^2} + \frac{u_{O_3}^2}{C_{pO_3}^2} + \frac{u_{Corg}^2}{C_{pCorg}^2}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.1})$$

donde:

- $u_l$  es la incertidumbre típica debida a la Falta de Ajuste en el valor límite, que se determina mediante:

$$u_l = \frac{\left( \frac{(d_r)_{c\text{máx}}}{100} \right) \cdot C_{LV}}{\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.2})$$

donde  $(d_r)_{cmáx}$  es el residuo en el valor límite calculado a partir de la función de regresión lineal (%) y  $C_{LV}$  es el valor límite ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

- $\sigma$  es la **Desviación típica** en el valor límite y se calcula mediante:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_{a_i} - \bar{C}_{a_i})^2}{n-1}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.3})$$

donde  $\bar{C}_{a_i}$  es el valor medio del valor límite del mensurando  $C_{a_i}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y  $n$  es el número de medidas individuales.

- $u_{Pr}$  es la **incertidumbre típica debida a la variación de la presión del gas de muestra** en el valor límite y se estima como sigue:

$$u_{Pr} = \frac{b_{Pr} \cdot \Delta P}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.4})$$

donde  $b_{Pr}$  es el coeficiente de sensibilidad a la presión del gas de muestra en  $\%/kPa$  más desfavorable ( $b_{Prmáx}$  o  $b_{Prmín}$ , desarrollados en el apartado V.2.5.3) y  $\Delta Pr = Pr_{máx} - Pr_{mín}$ .

- $u_{Ts}$  es la **incertidumbre típica debida a la variación de la temperatura circundante** a la concentración patrón de ensayo  $C_{pTs}$ . Se determina mediante:

$$u_{T_s} = \frac{b_{T_s} \cdot |\Delta T_s|}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.5})$$

donde  $b_{T_s}$  es el coeficiente de sensibilidad a la Temperatura circundante en %/K más desfavorable ( $b_{T_{sm\acute{a}x}}$  o  $b_{T_{sm\acute{i}n}}$ , desarrollados en el apartado V.2.6.3) y  $\Delta T_s = T_{s,m\acute{a}x} - T_{s,m\acute{i}n}$ .

- $u_v$  es la incertidumbre típica debida a la variación del voltaje eléctrico a la concentración patrón de ensayo  $C_{pV}$ . Se calcula mediante:

$$u_v = \frac{b_v \cdot |\Delta V|}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.6})$$

donde  $b_v$  es la dependencia del voltaje ( $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{V}$ ), que se determina con la ecuación 2.7.2.1, y  $\Delta V = V_{m\acute{a}x} - V_{m\acute{i}n}$ .

- $u_{hr}$  es la incertidumbre típica debida a la interferencia de la humedad relativa a la concentración patrón de ensayo  $C_{pHR}$ . Se calcula mediante:

$$u_{hr} = \frac{b_{hr}}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.7})$$

donde  $b_{hr}$  es la influencia de la humedad relativa (%), determinada mediante la ecuación V.2.8.5.

- $u_{O_3}$  es la incertidumbre típica debida al interferente ozono a la concentración patrón de ensayo  $C_{pO_3}$ . Se calcula mediante:

$$u_{O_3} = \frac{|\bar{C}_{a_{O_3}} - \bar{C}_a|}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.8})$$

donde  $\bar{C}_a$  y  $\bar{C}_{a_{O_3}}$  son las medias de las medidas individuales de benceno en ausencia y presencia de ozono, respectivamente.

- $u_{Corg}$  es la incertidumbre típica debida a la interferencia de la mezcla de compuestos orgánicos a la concentración patrón de ensayo  $C_{pCorg}$ . Se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$u_{Corg} = \frac{|\bar{C}_{a_{Corg}} - \bar{C}_a|}{\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.1.9})$$

donde  $\bar{C}_{a_{Corg}}$  y  $\bar{C}_a$  son las medidas de las medidas individuales de benceno en presencia y ausencia de la mezcla de compuestos orgánicos, respectivamente.

La Norma indica que “este ensayo no sigue estrictamente el método para estimar la incertidumbre de la Norma EN ISO 14956, donde las interferencias de los compuestos tienen que calcularse individualmente. Sin embargo, el efecto matriz (conjunto) de compuestos orgánicos puede ser muy importante y es por ello que el ensayo de la mezcla de todos los compuestos de la Tabla V.2.8.3.1 puede dar una mejor estimación de la incertidumbre”.

#### V.4.2.2 Cálculo de la incertidumbre típica combinada a partir de las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio y de campo, $u_{c2}$ .

Al igual que el apartado anterior, la expresión indicada en la Norma para determinar la incertidumbre típica combinada,  $u_{c2}$ , calculada mediante los ensayos de laboratorio y de campo (ec. V.4.2.2) puede ser desarrollada de la siguiente manera:

$$u_{c2} = C_{VL} \cdot \sqrt{\frac{u_l^2}{C_{pl}^2} + \frac{u_{Pr}^2}{C_{pP}^2} + \frac{u_{Ts}^2}{C_{pTs}^2} + \frac{u_V^2}{C_{pV}^2} + \frac{u_{hr}^2}{C_{pHR}^2} + \frac{u_{O_3}^2}{C_{pO_3}^2} + \frac{u_{Corg}^2}{C_{pCorg}^2} + \frac{u_d^2}{C_{pd}^2} + \frac{S_{Rf}^2}{C_{pRf}^2}} \quad (\text{ec. V.4.2.2.1})$$

donde:

- $u_d$  es la **Incertidumbre típica de la Deriva a largo plazo** a la concentración patrón de ensayo  $C_{pd}$  y debe calcularse, de acuerdo con la norma ENV 13005, mediante la siguiente ecuación:

$$u_d = \frac{\bar{C}_{a_0} - \bar{C}_{a_{14}}}{2\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.2.2.2})$$

donde  $\bar{C}_{a_0}$  es la media de cuatro medidas al inicio del ensayo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y  $\bar{C}_{a_{14}}$  es la media de cuatro medidas cada catorce días ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

- $s_{Rf}$  es la **incertidumbre típica de la Desviación típica de Reproducibilidad en condiciones de campo**, calculada mediante la ecuación V.3.2.2.3 vista anteriormente:

$$s_{Rf} = \sqrt{\frac{\sum d_{f,i}^2}{2n}} \quad (\text{ec. V.3.2.2.3})$$

- el **resto de parámetros** han sido definidos anteriormente.

### V.4.3 Resultados de las incertidumbres combinadas para determinar las incertidumbres expandidas según la Norma 14662-3:2006

1. En la **Tabla IV.4.3.1** se indican las **incertidumbres combinadas de laboratorio** y los parámetros de partida utilizados, integrados en las ecuaciones definidas en el apartado V.4.2.1.

Como se indicó anteriormente,  $C_{pi}$  debe ser la concentración más próxima a  $C_{VL}$  ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). No obstante, en alguna de las pruebas (Dependencias con la Temperatura circundante y el Voltaje e Interferencias de la Humedad Relativa, del Ozono y de los Compuestos orgánicos) se utilizan concentraciones de ensayo diferentes a dicho valor, generalmente la décima del valor límite ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y de rango ( $35\text{-}45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  aprox.) por lo que para determinar la incertidumbre se ha utilizado esta última, que es la más próxima al valor límite (8 veces superior), frente a la décima parte del valor límite, (10 veces inferior). Este aspecto se discute posteriormente.

**Tabla V.4.3.1- Incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio tenidas en cuenta para calcular la incertidumbre combinada y expandida, así como los parámetros de partida.**

Característica de funcionamiento	Analizador I		Analizador II	
	Parámetros del ensayo	Incertidumbre típica	Parámetros del ensayo	Incertidumbre típica
<b>Falta de Ajuste</b>	$(d_r)_{c_{máx}} = 4.98 \%$ $C_p = 5.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.2 $u_l = 0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$(d_r)_{c_{máx}} = 4.33 \%$ $C_p = 5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.2 $u_l = 0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Desviación Típica de Repetibilidad</b>	$\sigma(c) = 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $C_p = 5.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.3 $\sigma(c) = 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\sigma(c) = 0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $C_p = 4.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.3 $\sigma(c) = 0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Dependencia de la presión del gas de muestra</b>	$b_{Pr_{máx}} = 1.62 \%/kPa$ $C_p = 5.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta Pr = 8.70 kPa$	Ec.V.4.2.1.4 $u_{Pr} = 4.06 \%$	$b_{Pr_{máx}} = 0.77 \%/kPa$ $C_p = 4.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta Pr = 8.80 kPa$	Ec.V.4.2.1.4 $u_{Pr} = 1.95 \%$
<b>Dependencia con la Temperatura circundante</b>	$b_{T_{smáx}} = 1.11 \%/K$ $C_p = 40.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta T = 17^\circ K$	Ec.V.4.2.1.5 $u_{Ts} = 5.44 \%$	$b_{T_{smin}} = 7.50 \%/K$ $C_p = 40.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta T = 10.6^\circ K$	Ec.V.4.2.1.5 $u_{Ts} = 23.65 \%$
<b>Dependencia del Voltaje</b>	$b_v = 0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3/V$ $C_p = 41.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta V = 10V$	Ec.V.4.2.1.6 $u_v = 0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$b_v = 0.033 \mu\text{g}/\text{m}^3/V$ $C_p = 41.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta V = 10V$	Ec.V.4.2.1.6 $u_v = 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Interferencia de la Humedad Relativa</b>	$b_{hr} = 18.37 \%$ $C_p = 44.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.7 $u_{hr} = 5.30 \%$	$b_{hr} = 20.73 \%$ $C_p = 45.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.7 $u_{hr} = 5.93 \%$
<b>Interferencia del Ozono</b>	$C_p = 37.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.8 $u_{O_3} = 0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$C_p = 40.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.8 $u_{O_3} = 0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Interferencia de los Compuestos Orgánicos</b>	$C_p = 32.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.9 $u_{Corg} = 11.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$C_p = 39.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec.V.4.2.1.9 $u_{Corg} = 13.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Los resultados de esta tabla se han obtenido tal y como lo establece la Norma, aunque se discutirán posteriormente.

Las **Incertidumbres combinadas de laboratorio** han sido calculadas utilizando las ecuaciones V.4.3.1 y V.4.3.2 para los Analizadores I y II:



Analizador I :

$$u_{c1} = 5 \mu\text{g} / \text{m}^3 \cdot \left( \left( \frac{0.14}{5.24} \right)^2 + \left( \frac{0.07}{5.37} \right)^2 + (0.0406)^2 + (0.0544)^2 + \left( \frac{0.01}{41.78} \right)^2 + (0.0530)^2 + \left( \frac{0.17}{37.82} \right)^2 + \left( \frac{11.59}{32.6} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 1.85 \mu\text{g} / \text{m}^3$$

(ec. V.4.3.1)

Analizador II :

$$u_{c1} = 5 \mu\text{g} / \text{m}^3 \cdot \left( \left( \frac{0.12}{5.00} \right)^2 + \left( \frac{0.13}{4.60} \right)^2 + (0.0195)^2 + (0.2365)^2 + \left( \frac{0.19}{41.68} \right)^2 + (0.0593)^2 + \left( \frac{0.61}{40.74} \right)^2 + \left( \frac{13.84}{39.5} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 2.15 \mu\text{g} / \text{m}^3$$

(ec. V.4.3.2)

En la Tabla V.4.3.2 se recogen los valores obtenidos para las Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite para los Analizadores I y II respecto a las características de funcionamiento llevadas a cabo en laboratorio.

**Tabla V.4.3.2- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite calculadas con las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio.**

	Analizador I	Analizador II
<b>Incertidumbre típica combinada, <math>u_{c1}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	1.85	2.15
Ver ec. V.4.2.1.1		
<b>Incertidumbre expandida absoluta, <math>U_{\text{exp}}</math></b>	3.7	4.3
Ver ec. V.4.2.3		
<b>Incertidumbre expandida (%)</b>		
$\frac{U_{\text{exp}}}{C_{VL}} \cdot 100$	73	86

- En la **Tabla IV.4.3.3** se indican las **incertidumbres combinadas de campo** y los parámetros de partida utilizados, integrados en las ecuaciones definidas en el apartado V.4.2.2.

**Tabla V.4.3.3- Incertidumbres típicas de los ensayos de campo que se utilizan para el cálculo de la incertidumbre combinada y expandida, así como los parámetros de partida.**

Característica de funcionamiento	Analizador I		Analizador II	
	Parámetros del ensayo	Incertidumbre típica	Parámetros del ensayo	Incertidumbre típica
<b>Deriva a largo plazo*</b>	$C_p=40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec. V.4.2.2.2 $u_d = 2.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$C_p=40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec. V.4.2.2.2 $u_d = 3.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Desviación típica de Reproducibilidad en condiciones de campo</b>	$S_{Rf} = 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec V.3.2.2.3 $S_{Rf} = 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$S_{Rf} = 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec V.3.2.2.3 $S_{Rf} = 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$

La incertidumbre de la Deriva a largo plazo se ha llevado a cabo con los datos de la Tabla V.3.3.5.1 (se ha seleccionado la incertidumbre más alta) y la incertidumbre de la Desviación típica de Reproducibilidad en condiciones de campo se ha llevado a cabo con la información de la Tabla V.3.2.5.1.

Según la Norma, y teniendo en cuenta los valores de las Tablas V.4.3.1 y V.4.3.3, las **incertidumbres combinadas de los ensayos de laboratorio y de campo** han sido calculadas para los Analizadores I y II como sigue:

*Analizador I :*

$$u_{c2} = 5 \mu\text{g} / \text{m}^3 \cdot \left( \left( \frac{0.17}{15.73} \right)^2 + (0.320)^2 + (0.0406)^2 + (0.0544)^2 + \left( \frac{0.01}{41.78} \right)^2 + (0.0530)^2 + \left( \frac{0.17}{37.82} \right)^2 + \left( \frac{11.59}{32.6} \right)^2 + \left( \frac{2.71}{40.5} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 2.45 \mu\text{g} / \text{m}^3 \quad (\text{ec. V.4.3.3})$$

*Analizador II :*

$$u_{c2} = 5 \mu\text{g} / \text{m}^3 \cdot \left( \left( \frac{0.23}{15.00} \right)^2 + (0.320)^2 + (0.0195)^2 + (0.2365)^2 + \left( \frac{0.19}{41.68} \right)^2 + (0.0593)^2 + \left( \frac{0.61}{40.74} \right)^2 + \left( \frac{13.84}{39.5} \right)^2 + \left( \frac{3.86}{40.5} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 2.65 \mu\text{g} / \text{m}^3 \quad (\text{ec. V.4.3.4})$$

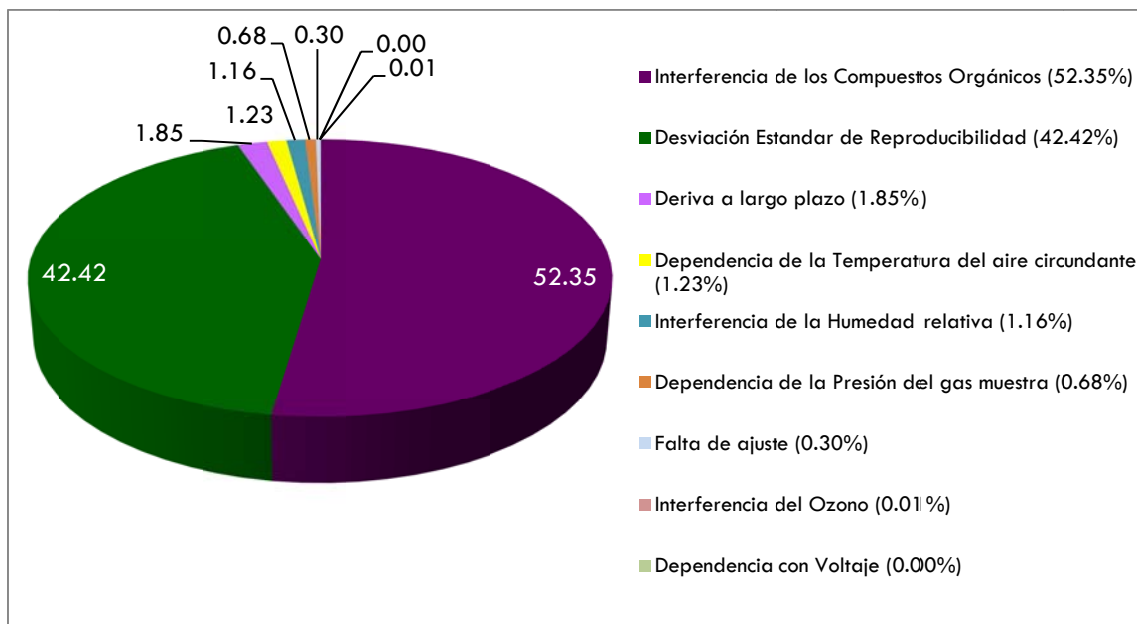
En la Tabla V.4.3.4 se recogen los valores obtenidos para las incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite anual para los Analizadores I y II, respecto a los ensayos de laboratorio y de campo.

**Tabla V.4.3.4- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite anual calculadas a partir de las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio y de campo.**

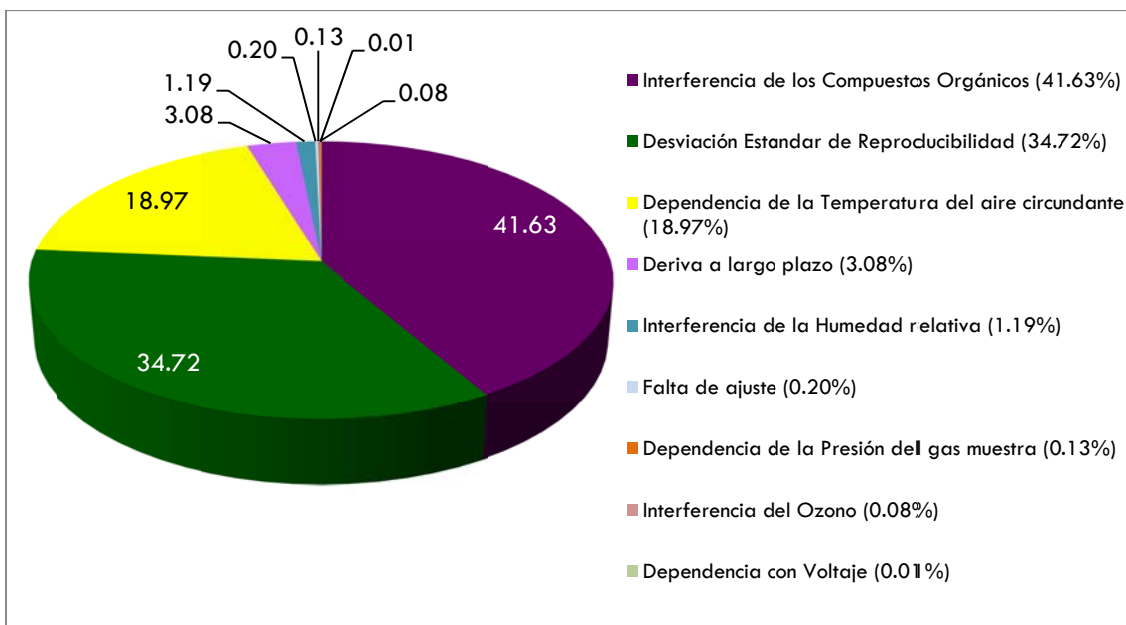
	Analizador I	Analizador II
<b>Incertidumbre típica combinada, <math>u_{c2}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b> Ver ec. V.4.2.1.1	2.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Incertidumbre expandida absoluta, <math>U_{\text{exp}}</math></b> Ver ec. V.4.2.3	4.9	5.3
<b>Incertidumbre expandida (%)</b> $\frac{U_{\text{exp}}}{C_{VL}} \cdot 100$	98 %	104 %
<b>CRITERIO</b>	<25%	

Como se observa, las incertidumbres expandidas relativas de los Analizadores I y II son aproximadamente del mismo orden y desmesuradamente elevadas, comparadas con la incertidumbre máxima permitida en la legislación para las medidas de benceno, que está establecida en el 25%.

A continuación se representan mediante un gráfico circular las contribuciones de cada una de las características de funcionamiento (laboratorio y campo) a la incertidumbre combinada relativa  $u_{c2}$ .



**Figura V.4.3.1 - Contribución porcentual de las distintas características de funcionamiento establecidas en la norma UNE-EN 14662-3 a la incertidumbre combinada relativa  $u_{c2}$  del Analizador I, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo.**



**Figura V.4.3.2 - Contribución porcentual de las distintas características de funcionamiento establecidas en la norma UNE-EN 14662-3 a la incertidumbre combinada relativa  $u_{c2}$  del Analizador II, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo.**

Como se observa, para ambos analizadores las principales fuentes de incertidumbre son las debidas a la Interferencia de la mezcla de Compuestos orgánicos y a la Desviación típica de Reproducibilidad en condiciones de campo, además de la interferencia debida a la variación de la Temperatura circundante para el Analizador II. Es importante puntualizar que la incertidumbre asociada a la Humedad relativa no es de las principales, como cabía esperar dado los importantes errores encontrados en el apartado V.2.8.5. Esto se debe a que el efecto del vapor de agua en las lecturas de los cromatógrafos es más notable a concentraciones de benceno altas y no en el valor límite.

#### V.4.4 Estudio crítico del cálculo de incertidumbres en el valor límite de benceno. propuestas de modificaciones.

A continuación se exponen las propuestas de modificaciones y sus planteamientos.

1. En relación a la ecuación V.4.2.1.2, la Norma define de dos maneras distintas el parámetro  $(d_r)_{c_{m\acute{a}x}}$ . Primero indica en su apartado 8.5.3 que es “el mayor residuo obtenido a partir de la función de regresión lineal”, y en la misma página, cuando define los términos de la ecuación 1, indica que es “el residuo calculado a partir de la regresión lineal en el valor límite”. No obstante, teniendo en cuenta el Proyecto de Norma y el objetivo de determinar la Incertidumbre expandida en el valor límite, se ha optado por seleccionar el residuo encontrado en el valor límite y no el mayor de todos.
2. La Norma considera, según las ecuaciones V.4.2.1.1 y V.4.2.2.1, que hay proporcionalidad entre  $u_{i1}$  y  $C_{pi}$  cuando, en realidad, tal y como se ha observado a lo largo de este Trabajo, el cociente  $\frac{u_{i1}}{C_{pi}}$  no siempre es constante. Por consiguiente, este criterio da lugar a un valor de incertidumbre erróneo en los casos en los que la concentración patrón del ensayo,  $C_{pi}$ , sea diferente a la del valor límite,  $C_{VL}$ , y no se haya observado proporcionalidad entre la desviación producida en la medida y la concentración de ensayo (ver Tabla V.2.9.1).
3. Como se comentó en el apartado V.2.8.6, se considera necesario que la Norma distinga entre compuestos orgánicos cuyo efecto provoque una disminución de las lecturas (como el tetraclorometano, TCM) y compuestos orgánicos cuya interferencia sea potenciadora (Mezcla de Compuestos Orgánicos II). En este sentido, la norma UNE-EN ISO 14956 establece que los interferentes con impacto positivo sean tratados independientemente de aquéllos con impacto negativo, textualmente: “*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”.

4. La Norma no tiene en cuenta la incertidumbre debida al Efecto Memoria y, de acuerdo con el Proyecto de Norma, se considera necesaria para obtener una estimación total de la incertidumbre. En este sentido, dicho Proyecto propone la siguiente ecuación:

$$u_e = \frac{C_{ac}}{\sqrt{3}} \quad (\text{ec. V.4.4.1})$$

donde  $u_e$  es la incertidumbre típica del Efecto memoria en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $C_{ac}$  es la lectura del Análisis 3 del ensayo del Efecto Memoria (segundo análisis de aire cero) en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

5. Se considera innecesaria la contribución de la incertidumbre típica del Interferente Ozono al cálculo de la Incertidumbre expandida debido a que, tal y como se vio en el apartado V.2.8.4, el Ozono no provoca interferencias significativas en la medida de benceno. No obstante, como se comentó anteriormente, se propone, al igual que indica el Proyecto de Norma, que no se tenga en cuenta la interferencia del ozono en los ensayos de laboratorio y, por tanto, en el cálculo de la Incertidumbre expandida.

Según los resultados y planteamientos llevados a cabo, se **propone** que:

- Las incertidumbres típicas asociadas a la Interferencia del Tetraclorometano,  $u_{CorgTCM}$ , y a la Interferencia de la Mezcla de Compuestos Orgánicos II (MCO II) (sin TCM),  $u_{Corg MCO II}$ , sean determinadas de manera independiente. Además, solo debe contribuir al cálculo de la Incertidumbre típica combinada la de mayor valor absoluto.
- La Incertidumbre típica debida al Efecto Memoria contribuya a la Incertidumbre típica combinada dado que en la operación habitual en campo

se pueden dar cambios bruscos de concentración que den lugar a efectos memoria.

- La Incertidumbre típica debida al Interferente Ozono sea eliminada del cálculo de la Incertidumbre combinada.
- Todos los ensayos de las características de funcionamiento se lleven a cabo, al menos, a las concentraciones de benceno en las que se desea evaluar la incertidumbre total. En este caso, a una concentración de ensayo próxima al valor límite. Por tanto, que los ensayos correspondientes a la Influencia de la Temperatura circundante, el Voltaje eléctrico, la Humedad Relativa, la interferencia del TCM y de la mezcla de Compuestos orgánicos II (MCO II), contribuyan a la Incertidumbre expandida con sus incertidumbres típicas obtenidas en el valor límite, y no en el de rango, como indica la Norma. Es importante no considerar válida la extrapolación de las incertidumbres típicas en aquellos ensayos en los que no haya proporcionalidad.

A continuación se muestran los resultados obtenidos teniendo en cuenta dichas propuestas.

Como los ensayos en los cuales se evaluó la influencia por separado del TCM y del resto de compuestos orgánicos fueron desarrollados para el Analizador I por razones logísticas, apartado V.2.8.6, el cálculo de la incertidumbre expandida con las modificaciones propuestas se ha llevado a cabo para dicho analizador.

**Tabla V.4.4.1 - Incertidumbres típicas de las características de funcionamiento propuestas, así como los parámetros de partida.**

Característica de funcionamiento	Analizador I		Analizador II	
	Parámetros del ensayo	Incertidumbre típica	Parámetros del ensayo	Incertidumbre típica
Efecto Memoria	$C_e = 46.59$	Ec. V.4.4.1	$C_e = 45.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec. V.4.4.1
	$C_{ac} = 0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$u_e = 0.0058 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$C_{ac} = 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$u_e = 0.179 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Interferente TCM	$C_p = 6.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec. V.4.4.9	-	-
		$u_{CorgTCM} = 2.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$		
Interferente MCO II (sin TCM)	$C_p = 4.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Ec. V.4.4.9	-	-
		$u_{Corg MCO II} = 1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$		
Dependencia con la temperatura del aire circundante	$b_{Tsmáx} = 0.47 \%/K$	Ec. V.4.4.5	$b_{Tsmín} = 6.02 \%/K$	Ec. V.4.4.5
	$C_p = 5.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta T = 17^\circ K$	$u_{Ts} = 2.32\%$	$C_p = 4.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta T = 10.9^\circ K$	$u_{Ts} = 18.93 \%$
Dependencia del Voltaje	$b_{Vmáx} = 0.26 \%/V$	Ec. V.4.4.6	$b_{Vmín} = 0.21 \%/V$	Ec. V.4.4.6
	$C_p = 5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta V = 10V$	$u_v = 0.76\%$	$C_p = 5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\Delta V = 10V$	$u_v = 0.61\%$
Interferencia de la Humedad Relativa	$b_{HRmáx} = 3.51 \%$	Ec. V.4.4.7	$b_{HRmáx} = 4.03 \%$	Ec. V.4.4.7
	$C_p = 4.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$u_{HR} = 1.01 \%$	$C_p = 4.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$u_{hr} = 1.01 \%$

$C_e$  es la concentración leída de benceno en la concentración de rango antes de cambiar la muestra a aire cero en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $C_{ac}$  la concentración leída de benceno del Análisis 3 (segunda medida individual de aire cero) en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Como se observa en la Tabla IV.4.4.1, la incertidumbre debida al TCM tiene un valor absoluto mayor que la debida a la Mezcla de Compuestos OrgánicosII. Por tanto, de acuerdo con la UNE-EN ISO 14956, se selecciona la primera para el cálculo de la incertidumbre combinada típica y expandida.

La siguiente ecuación es la utilizada para el cálculo de la **Incertidumbre típica combinada de los ensayos de laboratorio y campo con las modificaciones propuestas:**



Analizador I :

$$u_{c2} = 5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \left( \left( \frac{0.14}{5.24} \right)^2 + (0.320)^2 + (0.0406)^2 + (0.0232)^2 + (0.0076)^2 + (0.010)^2 + \left( \frac{2.62}{6.00} \right)^2 + \left( \frac{2.80}{40.5} \right)^2 + \left( \frac{0.0058}{46.59} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 2.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

(ec. V.4.4.2)

A continuación se muestran los valores de las incertidumbres combinada y expandida obtenidos con los resultados de la Tabla V.4.3.5, los de la Tabla V.4.3.3 y la incertidumbre de la Falta de Ajuste y la Presión de la Tabla V.4.3.1.

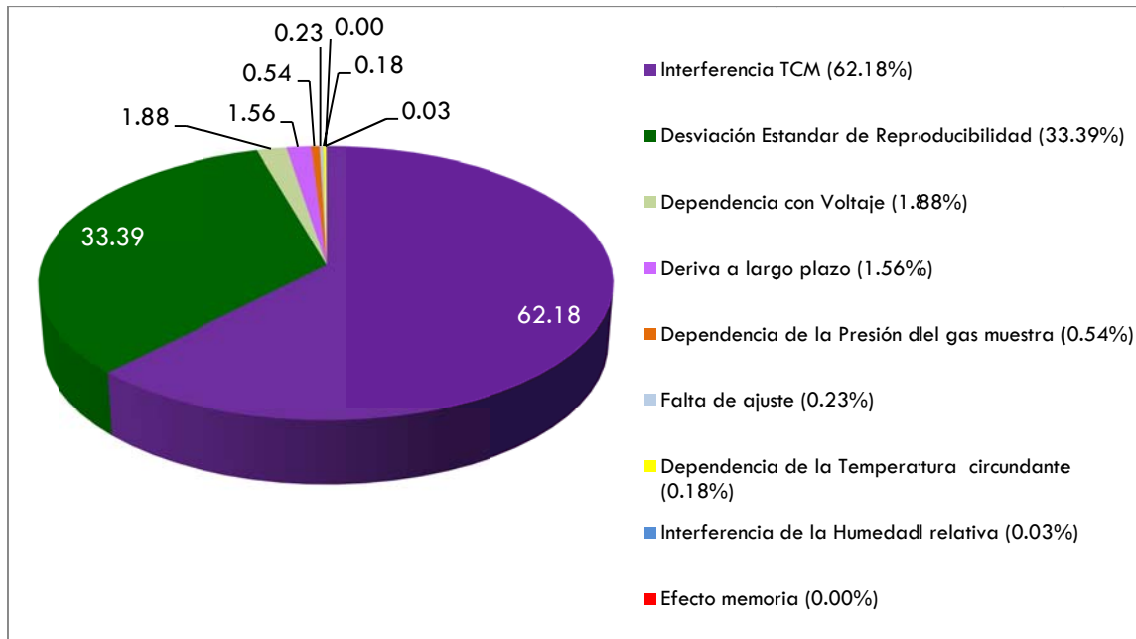
**Tabla V.4.4.2- Incertidumbres típica combinada y expandida en el valor límite anual calculadas a partir de las incertidumbres típicas de los ensayos de laboratorio y de campo propuestos.**

	Analizador I	Analizador II
<b>Incertidumbre típica combinada, <math>u_{c1}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>).</b>	2.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Ec. V.4.2.1		
<b>Incertidumbre expandida absoluta, <math>U_{\text{exp}}</math>.</b>	5.5	-
Ec. V.4.2.3		
<b>Incertidumbre expandida (%)</b>		
$\frac{U_{\text{exp}}}{C_{VL}} \cdot 100$	111%	-

\*El Analizador I no fue ensayado para el interferente TCM.

En la Tabla V.4.4.1 se observa que la incertidumbre expandida relativa aumenta ligeramente respecto a la obtenida según indicaciones de la Norma.

En el diagrama circular siguiente se recogen los porcentajes de contribución a la Incertidumbre relativa combinada, teniendo en cuenta las modificaciones propuestas.



**Figura V.4.4.1 - Contribución porcentual de las distintas características de funcionamiento propuestas a la incertidumbre combinada relativa  $u_{c2}$  del Analizador I, calculadas a partir de los ensayos de laboratorio y campo.**

La principal fuente de incertidumbre pasa ahora a ser debida al Interferente TCM, quedando la debida a la Desviación estándar de reproducibilidad a largo plazo en segundo lugar.

Es importante tener en cuenta que el criterio de aceptación para la Desviación típica de reproducibilidad a largo plazo es menor a  $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , como se citó. Esto quiere decir que, cumpliendo dicha característica en el límite y suponiendo que sea la única contribución a la incertidumbre expandida, ésta sería de  $6.25\%$ , esto es, exactamente un cuarto del  $25\%$  total permitido por la legislación.

Cabe destacar la importancia de haber modificado las ecuaciones de los coeficientes de sensibilidad de la Dependencia de la presión de muestreo (la ecuación V.2.5.2.1 por las ecuaciones V.2.5.3.1 y V.2.5.3.1) y de la Dependencia de la Temperatura del aire circundante (la ecuación V.2.6.2.1 por las ecuaciones V.2.6.3.1 y V.2.6.3.2). Teniendo en cuenta que el criterio de aceptación de la Presión del gas de muestra es del  $1\%/\text{kPa}$ , para una concentración de  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno (valor de rango para el cual la Norma establece el criterio) y una desviación de la presión de  $30 \text{ kPa}$  ( $\Delta P=110-80 \text{ kPa}$ ), la variación máxima permitida de las lecturas con la presión del gas de muestra es del  $30\%$  y la incertidumbre típica que se obtiene utilizando el coeficiente de sensibilidad establecido en la Norma sería en el peor de los casos de

7.79  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En el caso de la Temperatura circundante a la concentración de rango y una variación de la temperatura de 30 K (308-278 K), el criterio de aceptación (0.2%/K) permite una variación de las lecturas del 6%. De nuevo, utilizando el coeficiente de sensibilidad indicado por la Norma, y no el propuesto en este Trabajo, la incertidumbre típica sería del 1.56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Suponiendo que estas fuesen las únicas contribuciones a la incertidumbre típica combinada, estas serían de 17.3% para la Presión del gas de muestra y 3.47% para la Temperatura circundante, lo que traducido a incertidumbre expandida relativa alcanzaría el 41.6% (34.6% y 6.93%, respectivamente), valor muy superior al permitido en la legislación (25%). Este hecho plantea una seria incongruencia, especialmente en el ensayo de la Presión del gas de muestra, puesto que el cumplimiento, en el límite, del criterio implica la superación de la incertidumbre máxima permitida en la legislación. Este problema se soluciona disminuyendo el rango de presiones para el cual se calcula el coeficiente de sensibilidad, tal y como ocurre en las ecuaciones propuestas (apartado IV.2.5, ecuaciones V.2.5.3.1 y V.2.5.3.1). Esto implica que no ocurra tal incongruencia, aunque la incertidumbre sigue estando muy cerca del valor permitido por la legislación (25%). Por lo tanto, se hace necesario disminuir el criterio de aceptación, modificación que también se plantea en el apartado IV.2.5.

#### V.4.5 Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013

Según el Proyecto de Norma, para que un analizador sea de Tipo Aprobado debe verificar los cuatro requerimientos siguientes:

a) El valor de cada característica de funcionamiento evaluada en el laboratorio debe cumplir su respectivo criterio de aceptación.

b) Para los ensayos de laboratorio, la incertidumbre expandida en el valor límite debe cumplir el criterio establecido en el Anexo I de la Directiva 2008/50/CE, esto es, que sea inferior al 25%.

c) El valor de cada características de funcionamiento evaluada en campo debe cumplir su respectivo criterio de aceptación.

d) Para los ensayos de laboratorio y campo, la incertidumbre expandida en el valor límite debe cumplir el criterio establecido en el Anexo I de la Directiva 2008/50/CE, esto es, que sea inferior al 25%.

La Norma UNE EN 14662-3:2006 no especifica que se verifique el apartado b, es decir, da por supuesto que la incertidumbre obtenida en d será habitualmente mayor que la de b.

En relación a la incertidumbre típica debida al gas de calibración,  $u_{gc}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), el Proyecto de Norma propone que sea calculada mediante la siguiente ecuación:

$$u_{gc} = \frac{W_{gs}}{2} \quad (\text{ec. V.4.5.1})$$

donde  $W_{gs}$  es la incertidumbre expandida del gas de calibración (%) que debe ser suministrada por el fabricante.

A juicio de la redactora de este Trabajo no se debería de tener en cuenta dicha incertidumbre en los EAT dado que es externa e independiente al funcionamiento del analizador.

No obstante, cuando se opera en campo una vez verificados los EAT la incertidumbre del gas de calibración va a ser determinante en la incertidumbre final de las lecturas de calidad de aire ambiente dado que no es lo mismo calibrar un equipo con un gas de calibración con una incertidumbre del 5% que con una del 25. Por consiguiente, la incertidumbre del gas de calibración en la operación habitual de los analizadores sí debe tenerse en cuenta en el balance de incertidumbre final de las medidas.

Otro aspecto a mencionar es que el Proyecto de Norma no tiene en cuenta la incertidumbre asociada a los compuestos orgánicos. Esto va a dar lugar una disminución drástica de la incertidumbre expandida de las medidas siendo posible que así se cumpla el límite del 25% establecido en la Directiva 50/2008, pero se considera una modificación inadecuada y sin fundamento, despreciando así una importante fuente de incertidumbre.

Por otro lado, cabe mencionar que el Proyecto de Norma es más explícito que la Norma UNE EN 14662-3 en cuanto a los conceptos y cálculos de las incertidumbres.

Finalmente, en la Tabla V.4.5.1 se resumen las modificaciones significativas del Proyecto de Norma y las propuestas en este Trabajo respecto a la incertidumbre típica combinada debida a los ensayos de laboratorio y campo que han sido comentadas en los apartados anteriores, Tabla V.4.5.1.

**Tabla V.4.5.1 – Características de funcionamiento de laboratorio y de campo que contribuyen al cálculo de la incertidumbre típica combinada según Norma vigente, Proyecto de Norma y Propuestas de modificaciones de este Trabajo.**

			UNE EN 14662-3:2006		PrEN 14662-3:2013		Propuesta Trabajo		
			Inc. Lab	Inc. Glob	Inc. Lab	Inc. Glob	Inc. Lab	Inc. Glob	
ENSAYOS DE LABORATORIO	I. CARACTERÍSTICAS INTRÍNECAS DEL ANALIZADOR								
		Falta de Ajuste	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	
		Repetibilidad	Incluída	No Incluída	Incluída	No Incluída	Incluída	No Incluída	
		Deriva a corto plazo	Incluída	No Incluída	Incluída	No Incluída	Incluída	No Incluída	
		Efecto Memoria	No Incluída	No Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	
	II. CONDICIONES AMBIENTALES	II.1 FÍSICAS	Influencia de la Presión ambiental	No Incluída	No Incluída	No Incluída	No Incluída	Incluída	Incluída
			Influencia de la Temperatura ambiental	No Incluída	No Incluída	No Incluída	No Incluída	Incluída	Incluída
		II.2 QUÍMICAS (INTERFERENTES)	Compuestos orgánicos depresores	Incluída	Incluída	No incluída	No incluída	Incluída	Incluída
			Compuestos orgánicos potenciadores			No incluída	No incluída	Incluída	No incluída
			Ozono	Incluída	Incluída	No incluída	No incluída	No incluída	No incluída
			Humedad Relativa	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída
	III. CARACTERÍSTICAS EXTERNAS		Influencia de la Temperatura circundante	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída
			Influencia del Voltaje	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída
		Influencia de la Presión de en manifold	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	Incluída	
ENSAYOS DE CAMPO	IV. CARACTERÍSTICAS GLOBALES: INTRÍNECAS, AMBIENTALES Y EXTERNAS	Gas de Calibración	No Incluída	No Incluída	Incluída	Incluída	No Incluída	No Incluída	
		Puerto de muestra/calibración	No Incluída	No Incluída	Incluída	Incluída	-	-	
		Desviación típica de Reproducibilidad en campo	No Incluída	Incluída	No Incluída	Incluída	No Incluída	Incluída	
		Deriva a largo plazo	No Incluída	Incluída	No Incluída	Incluída	No Incluída	Incluída	

Inc. Lab: Incertidumbre de los ensayos de laboratorio.

Inc. Glob: Incertidumbre global teniendo en cuenta los ensayos de laboratorio y de campo.

## **V.5 COMENTARIOS GENERALES AL PROYECTO DE NORMA prEN 14662-3:2013**

### **V.5.1 Concentraciones de ensayo**

La concentración de rango corresponde a un valor de benceno entre el 70 y el 80% del máximo del rango de certificación, y no entre el 70 y el 90% como se indica en la Norma vigente. Esto es, la concentración de rango o span, término usado en el PrEN, es de entre 35-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y no de entre 35-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este nuevo nivel de concentración se considera más adecuado que el anterior.

### **V.5.2 Criterios de aceptación del Proyecto de Norma en valores absolutos**

En determinadas pruebas la concentración de ensayo fijada por el prEN no es un valor concreto sino que se establece un rango de concentraciones con los que se puede operar (de 35-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). 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.

### **V.5.3 Procedimiento operativo**

En todos los ensayos de las distintas características de funcionamiento se indica que la primera medida individual se excluya del cálculo de los respectivos coeficientes de sensibilidad o parámetros a comparar con los criterios de aceptación. De nuevo, se estima una modificación coherente.

### **V.5.4 Comparativa entre los ensayos de laboratorio y campo descritos en la Norma 14662-3:2006 y los establecidos en el Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013**

En la Tabla V.5.4.1 se destacan los cambios más significativos entre las características de funcionamiento de laboratorio y campo descritas en la Norma y en el nuevo Proyecto de Norma.

**Tabla V.5.4.1 – Diferencias más destacables entre la Norma vigente UNE EN 14662-3:2006 y el Proyecto de norma PrEN 14662-3:2013 respecto a las características de funcionamiento a ensayar.**

ENSAYO	UNE EN 14662-3:2006	PrEN 14662-3:2013
<b>Falta de Ajuste</b>	- Secuencia de concentraciones a ensayar: 0-15-25-35-45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	- Secuencia de concentraciones a ensayar: 25-5-15-2.5-45-0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Efecto Memoria</b>	- Dos análisis de aire cero - No incluida en la Incertidumbre expandida	- Un análisis de aire cero - Incluida en la incertidumbre expandida
<b>Deriva a corto plazo</b>	- Periodo de ensayo: 24 horas	- Periodo de ensayo no claro: 12 o 24 horas.
<b>Repetibilidad en 0.5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>	- Denominación ensayo: Repetibilidad - Criterio de aceptación: Repetibilidad $\leq \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$	- Denominación ensayo: Desviación estándar de repetibilidad - Criterio de aceptación: desviación estándar $\leq 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Repetibilidad en el valor límite</b>	- Denominación ensayo: Repetibilidad - El criterio de funcionamiento de tipo aprobado será $\leq \pm 5\%$	- Denominación ensayo: Desviación estándar de repetibilidad - El criterio de funcionamiento de tipo aprobado será $\leq 0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Dependencia con la Presión del gas de muestra</b>	- Concentración de ensayo: valor límite	- Concentración de ensayo: rango
<b>Dependencia con la Temperatura circundante</b>	- Concentración de ensayo: 1/10 del valor límite y rango - Las temperaturas de medida máxima y mínima serán las especificadas por el fabricante	- Concentración de ensayo: rango - Las temperaturas de medida máxima y mínima serán entre 0 y 30°C
<b>Dependencia del Voltaje</b>	- Concentración de ensayo: 1/10 del valor límite y rango	- Concentración de ensayo: rango
<b>Interferencia de Ozono</b>	-Influencia de 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ozono a la concentración de benceno de rango	- Característica de funcionamiento no incluida
<b>Interferencia de la Humedad relativa</b>	- Influencia de la humedad relativa al 20% y 80%	- Influencia de la humedad relativa al 80%
<b>Interferencia de Compuestos orgánicos</b>	- Concentración de los interferentes: entre 3-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	- Concentración de los interferentes: 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - Se incorporan dos nuevos contaminantes y elimina el tetraclorometano como posible interferente en la medida de benceno.
<b>Diferencia entre el Puerto de muestra y de calibración</b>	- No incluida	- Incluida

LABORATORIO



	ENSAYO	UNE EN 14662-3:2006	PrEN 14662-3:2013
<b>CAMPO</b>	<b>Deriva a largo plazo</b>	- Concentración de ensayo: rango	- Concentraciones de ensayo: cero y rango
	<b>Disponibilidad del analizador</b>	- Iguales	- Iguales
	<b>Intervalo de mantenimiento</b>	- Incluida	- No incluida
	<b>Periodo de operación desatendida</b>	- No incluida	- Incluida

Rango: corresponde a una concentración próxima entre el 70-90% del máximo del rango de certificación para la Norma y a una concentración entre el 70-80% del máximo del rango de certificación para el PrEN.

La Desviación estándar de repetibilidad en condiciones de campo no está incluida en esta Tabla porque no sufre modificación alguna.

Para obtener más detalles se recomienda ir a los correspondientes subapartados de los puntos V.2 y V.3.

## V.6 CONTRIBUCIÓN DE ESTE TRABAJO A LA REDACCIÓN DE LA NUEVA VERSIÓN DEL PROYECTO DE NORMA

El pasado mes de Octubre de 2014 la redactora de este Trabajo en colaboración con la Dra. Rosalía Fernández Patier (Jefa del Área de Contaminación Atmosférica del Centro Nacional de Sanidad Ambiental) **comunicó, en representación de España, al Comité CEN/TC 264/WG 12 los comentarios técnicos, generales y editoriales para la mejora de la prEN 14662-3:2013**, mediante el documento N° 402 del **Anexo VII**.

Así mismo, en la Reunión n°28 de dicho Comité, celebrada en Viena (Austria) a finales del mismo mes, se tomó la **decisión de incorporar los comentarios provenientes de España** al Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013, Decisión 117 del **Anexo VIII**, y crear una nueva versión del mismo.



## **CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES**

## VI. CONCLUSIONES

La contaminación del aire es actualmente uno de los problemas ambientales más severos a nivel mundial por su particular incidencia sobre la salud humana, provocando cada año 3.7 millones de defunciones prematuras según la OMS. Además, ciertos contaminantes atmosféricos son considerados gases de efecto invernadero, responsables del cambio climático, y otros están implicados en la destrucción del ozono estratosférico.

Entre los más comunes en el medio ambiente se encuentra **el benceno, único COV regulado en inmisión**, que por su especial toxicidad -inductor leucémico- está considerado como cancerígeno humano por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC). Para la prevención y la reducción de la exposición al mismo, así como para el conocimiento de su incidencia ambiental es **fundamental el correcto funcionamiento de los equipos de monitorización ambiental**, lo que permite determinar primordialmente el grado de cumplimiento del valor límite establecido en la legislación, para, si fuera preciso, llevar a cabo las acciones de control pertinentes por parte de las Autoridades responsables de garantizar la calidad del aire.

Actualmente, para la medida de benceno en las redes de vigilancia del aire se utilizan principalmente cromatógrafos de gases automáticos. En este sentido, el Real Decreto 102/2011, que transpone la Directiva 2008/50/CE, establece como método de referencia el descrito en la norma UNE EN 14662-3:2006 *sobre muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ*, en adelante Norma.

Dicha Norma es el objeto de estudio de este Trabajo y tiene como principal cometido describir las pruebas que garanticen el adecuado funcionamiento de los citados equipos para asegurar la **calidad de las medidas de las concentraciones de benceno en las redes europeas de vigilancia de la contaminación del aire**. Al conjunto de las pruebas de la Norma se denomina Ensayo de Aprobación de Tipo, de manera que un analizador será de Tipo Aprobado si cumple todos los criterios establecidos por ella. **Desde el 11 de junio del 2013 los analizadores utilizados en la Unión Europea deben ser de Tipo Aprobado.**

Para llevar a cabo el objetivo citado se han seleccionado dos analizadores iguales (tal y como indica la Norma), que son habituales en Europa para la detección y

cuantificación del citado contaminante, a los que se somete a las pruebas del EAT, que comprende **ensayos de laboratorio y de campo, lo que permite determinar la incertidumbre expandida de las medidas.** Y por otro lado, **discutir y proponer modificaciones o nuevas pruebas para mejorar la operatividad y calidad de la Norma.**

Para desarrollar la parte experimental en laboratorio ha sido necesario diseñar y construir una cámara de atmósferas controladas capaz de generar concentraciones patrón de benceno en aire (de 0 a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en rangos de temperatura de 0 a 40 °C, de humedad relativa de 0 al 99% y presiones controladas en el entorno de la presión atmosférica normal (de 80 a 120 kPa), así como operar con mezclas de otras sustancias que pudieran interferir en la medida de benceno, en este caso ozono y varios compuestos orgánicos. Las pruebas en campo se llevaron a cabo en la estación de vigilancia de la calidad del aire que la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia dispone en Alcantarilla.

Por razones de confidencialidad y dado que el objetivo de este Trabajo es la evaluación de la norma citada, no se cita la marca y modelo de los analizadores utilizados, que se identifican como Analizador I y II, aunque cabe indicar que pertenecen a uno de los más utilizados en las redes de vigilancia atmosféricas de Europa.

Las conclusiones que a continuación se presentan están divididas en cuatro bloques, correspondientes a los ensayos de laboratorio, a los ensayos de campo, al cálculo de la incertidumbre expandida y recomendaciones generales para todos los ensayos.

### **Bloque 1. Características de funcionamiento de laboratorio**

En las Tablas Lab I y Lab II se indican las diferentes pruebas del EAT efectuadas en el laboratorio, en función de si verifican (Tabla Lab I) o no (Tabla Lab II) los criterios de aceptación exigidos por la Norma.

**Tabla Lab I – Pruebas de laboratorio del EAT que cumplen los criterios de aceptabilidad a las concentraciones exigidas por la Norma para los dos cromatógrafos evaluados. Se incluyen las propuestas de mejora.**

Prueba	Objetivo	Comentarios/propuestas de modificaciones
<b>Efecto Memoria</b>	<b>Determinar si una lectura de benceno está afectada por otra anterior</b>	La desorción de los preconcentradores de ambos analizadores, en condiciones normales, fue completa. Así mismo, el tiempo de equilibrio para el acondicionamiento de las conducciones del sistema fue despreciable.
<b>Deriva a corto plazo</b>	<b>Detectar si se producen desviaciones en las lecturas de benceno separadas entre sí 24 horas. Se utiliza una concentración de ensayo: 70-90% del máximo del rango de certificación</b>	<p>Se propone y se llevó a cabo la deriva para las concentraciones de 0.0, 0.5, 2.5, 5 y 10 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> dado que son más habituales en el aire ambiente que la concentración indicada en la Norma. Ambos analizadores presentaron las mayores derivas a la concentración de 0.5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>, recomendándose que esta anomalía sea corregida por los fabricantes.</p> <p>Se propone que la Deriva, para cualquier concentración de ensayo, cumpla, al menos, uno de los dos criterios siguientes: <math>&lt; 5\% </math> o <math>&lt; 0.2  \mu\text{g}/\text{m}^3</math>.</p> <p>Por otra parte, para estudiar con más rigor la evolución cronológica de las medidas de benceno se procedió al registro de las lecturas durante 40-45 horas consecutivas. Los mayores errores se obtuvieron para 0.5 y 5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>.</p> <p>Por último, se estima conveniente ampliar el periodo del ensayo en laboratorio a 7 y 14 días para el VL (deriva a largo plazo en laboratorio) para determinar si la deriva es un fenómeno continuo. Los resultados demuestran que no se puede definir una tendencia única para la concentración en el VL.</p>
<b>Repetibilidad</b>	<b>Determinar la precisión de los analizadores evaluando los resultados cuando los equipos miden diez concentraciones iguales. Se utilizan dos concentraciones de ensayo: 5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (valor límite, VL) y 0.5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (10% del VL)</b>	<p>Debe ser el primer ensayo a evaluar, dado que el resto están condicionadas por esta característica. Se estima conveniente cambiar la denominación de la prueba a “Precisión de los analizadores”, y utilizar para su evaluación la desviación típica para la concentración de 0.5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> y el coeficiente de variación para las concentraciones 5 y 10 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>, en vez del parámetro de repetibilidad indicado en la Norma.</p> <p>Se propone y se llevó a cabo la evaluación del comportamiento de los analizadores en 10 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>, además de las dos concentraciones establecidas por la Norma, para cubrir el rango de concentraciones habituales en el aire ambiente.</p> <p>Aunque no se propone como mejora de la Norma, en este Trabajo se ensayó también la concentración de rango para estudiar a fondo esta característica de funcionamiento. Ambos analizadores verificaron el criterio de aceptabilidad para todas las concentraciones ensayadas aunque sus precisiones no fueron proporcionales en todas las concentraciones ensayadas.</p> <p>Por último, se llevó a cabo el cálculo de la variabilidad de la concentración patrón para calcular la variabilidad real de las concentraciones del analizador. Aquel fue despreciable respecto a las desviaciones estándar obtenidas en la</p>

		prueba, por lo que se tomaron directamente éstas como las desviaciones típicas de repetibilidad debidas al proceso de medida del analizador.
<b>Dependencia del voltaje eléctrico</b>	<p><b>Determinar si las variaciones del voltaje eléctrico de la red modifican las lecturas de benceno de los analizadores.</b></p> <p><b>Se utilizan dos concentraciones de ensayo: 70-90% del máximo del rango de certificación y 0.5 µg/m³ (10% del VL)</b></p>	<p>Ambos analizadores cumplen el criterio para rango, pero no se pudo valorar el comportamiento de los analizadores para 0.5 µg/m³ dado que la Norma no establece el criterio.</p> <p>Se propone una nueva definición del parámetro <math>b_v</math> compatible con el criterio de aceptabilidad, llevar a cabo el ensayo en el VL y establecer criterios de aceptabilidad para 0.5 y 5 µg/m³.</p> <p>Los criterios de aceptación deben variar en función de la concentración ensayada dado que los coeficientes de sensibilidad van disminuyendo al aumentar la concentración.</p>
<b>Interferencia del ozono</b>	<p><b>Evaluar la posible influencia del ozono en aire en la medida de benceno.</b></p> <p><b>Se utiliza una concentración de ensayo: 70-90% del máximo del rango de certificación.</b></p>	<p>No ocasionó desviaciones significativas en las lecturas, por lo que considera razonable suprimir este ensayo, de acuerdo con el Proyecto de Norma prEN 14662-3:2013.</p>



**Tabla Lab II – Pruebas de laboratorio del EAT que no cumplen los criterios de aceptabilidad para las concentraciones exigidas por la Norma para los dos cromatogramas evaluados. Se incluyen las propuestas de mejora.**

Prueba	Objetivo	Comentarios/propuestas de modificaciones
<b>Falta de ajuste</b>	<p><b>Conocer la exactitud de una serie de lecturas a la concentración patrón exacta.</b></p> <p><b>Se utilizan las siguientes concentraciones:</b></p> <p><b>0, 5, 15, 25, 35 y 45 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se propone denominar el ensayo como "Exactitud de las medidas" dada la finalidad del ensayo, aumentar el número de concentraciones a ensayar comprendidas en el intervalo más habitual en aire ambiente (0.5, 2.5, 10 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>) y determinar la exactitud de las medidas con relación a la función de calibración.</li> <li>2. Los ensayos realizados con concentraciones por debajo del VL produjeron resultados sobrestimados, por lo que se recomienda a los fabricantes implementar correcciones automáticas que reduzcan dichas desviaciones.</li> <li>3. Se propone que el criterio de aceptación para cero sea <math>\leq  0.1  \mu\text{g}/\text{m}^3</math>, dado que la Norma no lo establece.</li> </ol>
<b>Dependencia de la Presión del gas de muestra</b>	<p><b>Determinar si las variaciones de la presión del gas de muestra modifican las lecturas de benceno de los analizadores.</b></p> <p><b>Se utiliza una concentración de ensayo:</b></p> <p><b>5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (valor límite, VL)</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Cuando se trabajó en depresión (80 kPa) las lecturas de ambos analizadores disminuyeron muy significativamente dado que, erróneamente, muestrearon aire del laboratorio y no de la línea de muestreo. Consecuentemente, se diseñó una caja de acero inoxidable para introducir los analizadores y mantener el aire circundante a ellos a una concentración de benceno similar a la de la línea de muestreo. De esta manera, las lecturas no variaron respecto a la obtenida a la presión de referencia (101.3 kPa). En sobrepresión los analizadores aumentaron las lecturas proporcionalmente al incremento de la presión de entrada (según ley de los gases perfectos). Se entiende, por tanto, que los correctores de presión no funcionaron adecuadamente.</li> <li>4. Se propone un criterio de aceptación más restrictivo: 0.3 %/kPa.</li> </ol>
<b>Dependencia de la Temperatura circundante</b>	<p><b>Determinar si las variaciones de la temperatura circundante modifican las lecturas de benceno.</b></p> <p><b>Se utilizan dos concentraciones de ensayo:</b></p> <p><b>70-90% del máximo del rango de certificación y</b></p> <p><b>0.5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (10% del VL)</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Es necesario definir un nuevo coeficiente de sensibilidad, dado que el establecido por la Norma no es dimensionalmente comparable con el criterio de aceptación.</li> <li>2. Además de la concentración de rango y la décima parte del valor límite, se evaluó también la concentración de 5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>. Considerando válido para todas las concentraciones ensayadas el único criterio de aceptación establecido por la Norma (para rango), los analizadores cumplieron esta característica sólo para la concentración de 0.5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>.</li> <li>3. Los errores de las lecturas debidos a las variaciones de la Tª circundante fueron causados por modificaciones de la Tª del preconcentrador y de la velocidad del flujo del gas portador preconfiguradas. Se propone la implementación de un preconcentrador refrigerado y que el controlador de flujo del gas portador sea mejorado.</li> <li>4. Por último, se ensayó la influencia de la <b>temperatura del gas de muestra</b> sobre las lecturas dado que se trata de un parámetro ambiental que varía entre amplios límites. Los resultados demostraron el aire a analizar se acondiciona térmicamente al ser introducido en los analizadores y, por consiguiente, la concentración leída no sufre modificaciones.</li> </ol>

<p><b>Interferencia del vapor de agua</b></p>	<p><b>Evaluar la posible influencia del vapor de agua en aire en la medida de benceno. Se utilizan dos concentraciones de ensayo: 70-90% del máximo del rango de certificación y 0.5 µg/m³ (10% del VL)</b></p>	<p>1. Los resultados mostraron una importante interferencia del vapor de agua: el incremento del mismo afecta en mayor grado cuanto mayor es la concentración de benceno. Esto es probablemente debido a un mecanismo de absorción que depende de las concentraciones de ambas especies, benceno y vapor de agua: a una misma concentración de vapor de agua a niveles bajos de benceno (0.5 µg/m³) la energía UV residual (la que no es absorbida por las moléculas de agua) es suficiente para ionizar la cantidad de moléculas de benceno; sin embargo, conforme aumenta la concentración de este compuesto la energía UV residual deja de ser suficiente y no es capaz de ionizar a todas las moléculas de benceno. Los fabricantes de estos equipos deberían investigar si el aumento de la intensidad energética del fotoionizador podría evitar el comportamiento observado. La interferencia comentada tiene un efecto muy importante en la exactitud de las medidas de benceno en las estaciones de vigilancia atmosférica dado que los equipos se suelen calibrar con gases sin humedad produciéndose el fenómeno de la absorción de radiación por parte del vapor de agua durante su operación habitual.</p> <p>2. Se propone utilizar para el ensayo humedades absolutas en lugar de relativas, dado que estas últimas dependen de la temperatura del aire.</p>
<p><b>Interferencia de una mezcla de compuestos orgánicos (MCO I)</b></p>	<p><b>Evaluar la posible influencia de una mezcla de compuestos orgánicos en aire en la medida de benceno. Se utilizan dos concentraciones de ensayo: 70-90% del máximo del rango de certificación y 0.5 µg/m³ (10% del VL)</b></p>	<p>Ningún analizador verificó el criterio de aceptación establecido por la Norma para la concentración de rango. Al igual que en pruebas anteriores, la Norma no indica el criterio de aceptación para 0.5 µg/m³, a pesar de que propone realizar el ensayo a dicha concentración. Considerando válido el mismo criterio de aceptación que para la concentración de rango, ambos analizadores lo verificaron.</p> <p>Estas dos concentraciones establecidas por la Norma se estiman insuficientes y no concluyentes, por lo que se consideró conveniente efectuar el ensayo en el VL, no siendo verificado por ninguno de los analizadores.</p> <p>Por otro lado, se llevaron a cabo ensayos complementarios para saber qué compuestos orgánicos de todos los ensayados son los que realmente interfirieron en la medida de benceno y cómo lo hicieron. Los resultados mostraron que:</p> <p>i) El tetraclorometano, TCM, disminuyó significativamente la respuesta del analizador, al atraer parte de los iones de benceno impidiendo que sean contabilizados por el detector de fotoionización, en función de su concentración. Se obtuvo una ecuación empírica que describe adecuadamente el error en la medida de benceno en función de la concentración de TCM. ii) De los interferentes orgánicos evaluados, el ciclohexano, el 2-metilhexano y el 2,3-dimetilpentano fueron los que provocan un ligero, aunque significativo, aumento de la concentración de benceno. Los mayores incrementos relativos de las lecturas de benceno se encontraron cuando la concentración patrón de benceno fue aproximadamente el doble que la concentración introducida de interferente.</p>

## **Bloque 2. Características de funcionamiento de campo**

Ambos equipos cumplieron los criterios de aceptación a las concentraciones exigidas por la Norma para los siguientes ensayos: Intervalo de mantenimiento y Periodo de disponibilidad; y no verificaron los siguientes: Desviación típica de reproducibilidad y Deriva a largo plazo. Para la Desviación típica de reproducibilidad el Analizador II proporcionó concentraciones de benceno en aire ambiente superiores que el Analizador I, a pesar de que ambos fueron calibrados con el mismo procedimiento y mezcla de referencia. Durante la realización del ensayo de Deriva a largo plazo se observó la tendencia general decreciente de las lecturas de ambos analizadores respecto a la concentración patrón.

## **Bloque 3. Incertidumbre Expandida**

Las incertidumbres expandidas relativas de los Analizadores I y II calculadas según la Norma para el valor límite fueron desmesuradamente elevadas, 98 y 104%, respectivamente, teniendo en cuenta que la incertidumbre máxima permitida en la legislación para las medidas de benceno es del 25%. Las principales fuentes de incertidumbre para ambos analizadores fueron las debidas a la Interferencia de la mezcla de compuestos orgánicos y a la Desviación típica de reproducibilidad en campo, además de la interferencia debida a la variación de la Temperatura circundante para el Analizador II. Para una mayor exactitud del valor de la incertidumbre, se proponen las siguientes modificaciones: i) que las incertidumbres típicas asociadas a la Interferencia del Tetraclorometano y del resto de compuestos orgánicos sean determinadas de manera independiente y que contribuya al cálculo de la incertidumbre expandida sólo la de mayor valor absoluto; ii) que la incertidumbre típica debida al Efecto Memoria contribuya a la incertidumbre expandida; iii) que la incertidumbre típica debida al Interferente Ozono no sea considerada; iv) que todos los ensayos de las características de funcionamiento se lleven a cabo, al menos, a las concentraciones de benceno en las que se desea evaluar la incertidumbre expandida (el valor límite en este caso). Los resultados obtenidos tras tener en cuenta las modificaciones citadas dieron lugar a una incertidumbre expandida ligeramente mayor a la obtenida según la Norma, siendo las principales fuentes de incertidumbre las debidas al Interferente Tetraclorometano y a la Desviación estándar de reproducibilidad a largo plazo. El Proyecto de Norma no tiene en cuenta la incertidumbre asociada a los compuestos orgánicos y se estima necesaria para obtener un valor de incertidumbre real.

**Bloque 4. Se recomiendan las siguientes modificaciones y propuestas generales para todos los ensayos:**

i) que la Norma obligue a realizar un mínimo de seis medidas individuales para determinar el valor medio de las lecturas en cada una de las características de funcionamiento de laboratorio y de campo, por razones estadísticamente obvias.

ii) que la Norma tenga en cuenta la concentración de benceno leída a unas condiciones de referencia en los procedimientos operativos de los ensayos donde se evalúa la influencia de la temperatura, presión, voltaje y humedad relativa, y que ésta sea incorporada a los parámetros/coeficientes de sensibilidad. Además, se debe volver a ella cada vez que se modifiquen dichas condiciones para detectar si se producen alteraciones irreversibles de las lecturas al operar con dichas condiciones extremas.

iii) que la Norma incorpore un apartado sobre “calibración de los analizadores” donde indique, entre otros aspectos, que los equipos sean calibrados en el rango de certificación de la Norma ( $0-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) antes de comenzar los ensayos de laboratorio y los de campo. Este aspecto es fundamental, pues de él depende que los analizadores verifiquen los criterios de la Norma.

Por último, se citan **dos conclusiones generales:**

1. La Norma tiene aspectos formales, operativos y conceptuales que se consideran necesarios mejorar en futuras revisiones normativas.
2. Los equipos evaluados muestran incertidumbres de medida muy elevadas que dan lugar a que los datos recogidos en las estaciones de vigilancia ambiental no tengan la calidad y fiabilidad suficientes para que sean la base de posteriores actuaciones de planificación, prevención y control por parte de las autoridades.

**La exposición ambiental al benceno es un problema de salud pública importante y el funcionamiento correcto de los equipos de medida, basado en el cumplimiento de una norma que tiene que ser precisa, coherente con los niveles de benceno en aire ambiente y con la tecnología disponible, debe ser un aspecto prioritario a tener en cuenta actualmente por parte de los normalizadores y organismos competentes de la calidad ambiental.**

Este Trabajo está contribuyendo activamente a la redacción de la versión final del Proyecto de Norma prEN 14662-3 mediante la presentación al Comité CEN/TC 264/WG 12 de un documento técnico con la información más relevante derivada de este Trabajo. Actualmente, dicho Proyecto incluye modificaciones coherentes respecto a la Norma vigente, aunque continúa presentando aspectos mejorables.



## **CAPÍTULO VII. FUENTES BIBLIOGRÁFICAS**

## VII. FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

📖 **Adamia, T.V., Budovich V.L., Nevjagskaya, I.A., Shlyakhov, A. F. y Jakovlev, S.A. (1991).** Effect of temperature on the sensitivity of the photoionization detector. *Journal of Chromatography*, 540:441-448.

📖 **ATSDR. (2005).** Public Health summary of CCl<sub>4</sub>. CAS: 56-23-5. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta: US Public Health Services. Estados Unidos.

📖 **ATSDR. (2007a).** Toxicological Profile for Benzene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta: US Public Health Services. Estados Unidos. Extraído de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.html>.

📖 **ATSDR. (2007b).** Toxicological Facts Benzene. Atlanta: US Public Health Services. Estados Unidos. Extraído de <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts3.pdf>.

📖 **Alonso, L., Durana, N., Navazo, M., García, J.A. Ilardia, J.L. (1999).** Determination of volatile organic compounds in the atmosphere using two complementary analysis techniques. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49:926-924.

📖 **Axelsson, A., Eilard, A., Emanuelsson, B., Galle, H., Edner, P., Ragnarson, P., Kloo, H. (1995).** Measurement of aromatic hydrocarbons with the DOAS technique. *Applied Spectroscopy*, 49(9):1254-1260.

📖 **Badjagbo, K., Moore, S., Sauv , S. (2007).** Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(9):931-940.

📖 **Badjagbo, K., Picard, P., Moore, S., Sauv , S. (2009).** Direct atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry for the continuous real-time trace analysis of BTX in ambient air. *American Society for Mass Spectrometry*, 20:829-836.

📖 **Baeza Caracena, A. (2000).** Incidencia de benceno, tolueno y xileno en la calidad del aire en la ciudad de Murcia. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia. Murcia. Espa a.



📖 **Baird, C. (2001).** Química Ambiental. Ed. Revertá, Barcelona, España. En: Esteve Cano, V.J. y Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

📖 **Ballesta, P.P., Field, R.A., De Saeger, E. (2007).** Population exposure to air pollutants in Europe (people); How clean is the air in European Cities?. Editor: Claessens, M. Communicating European Research, Pages: 211-217. Conference on Communicating European Research in Bruselas (2005). Bélgica.

📖 **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. *Bioresource Technology*, 90:175-184.











📖 **Barrat, R.S. (1981).** The preparation of standard gas mixtures. *Analyst*, 106:817-849.

📖 **Barrett, K., Fiala, J., de Leeuw, F., and Ward, J. (2008).** Air pollution by benzene, carbon monoxide, PAH, and heavy metals. ETC/ACC Technical Paper 12.

📖 **Benesch, R., Haouchine, M., Jacksier, T. (2004).** The stability of 100 ppb hydrogen sulfide standard. *Analytical Chemistry*, 76:7396-7399.

📖 **Braithwaite, A. and Smith, F.J. (1985).** Chromatographic methods. Chapman and Hall, LTD, London. Inglaterra.

📖 **Brewer, P.J., Brown, R.J., Miller, M.N., Miñarro, M.D., Murugan, A., Milton, M.J., Rhoderick, G.C. (2014).** Preparation and validation of fully synthetic standard gas mixtures with atmospheric isotopic composition for global CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> monitoring. *Analytical Chemistry*, 86(3):1887-1893.

-  **Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Patriccia, M., Ventrone, I. (1997).** Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*, 31(4):557-566.
-  **Brookes, B.I. (1981).** Standard atmosphere generator: a dynamic system for the controlled dilution of organic vapours in air. *Analyst*, 106:403-411.
-  **Brown, R.H., Purnell, C.J. (1979).** The development of an improved diffusive sampler. *American Hygiene Association Journal*, 42(12):865-869.
-  **Brosas Montecastro, D. (2008).** Ambient air monitoring of Hazardous volatile organic compounds in Seattle, Washington neighborhoods: trends and implications. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Civil y Medioambiente. Universidad de Washington. Estados Unidos.
-  **Butcher, D.J. (2000).** The Real-Time Analysis of Gases by Direct Sampling-Mass Spectrometry: Elemental and Molecular Applications. *Microchemical Journal*, 66:55-72.
-  **Buzica, D., Gerboles, M., Plaisance, H. (2008).** The equivalence of diffusive samplers to reference methods for monitoring O<sub>3</sub>, benzene and NO<sub>2</sub> in ambient air. *Journal of environmental Monitoring*, 10(9):1052-1059.
-  **Centro Español de Metrología. (1998).** “Guía para la expresión de la incertidumbre de medida”. NIPO: 165-00-004-0. Ministerio de Fomento. España.
-  **Chen, Q.F., Milburn R.K, DeBrou, G.B., Karellas, N.S. (2002).** Air monitoring of a coal tar cleanup using a mobile TAGA LPCI-MS/MS. *Journal of Hazardous Materials*. 91(1-3):271-284. [PubMed: 11900918].
-  **Chen, Q.F., Milburn, R.K., Karellas, N.S., Hazard, J. (2006).** Realtime monitoring of hazardous airborne chemicals. *Journal of Hazardous Materials*, B132:261-268.
-  **Chepiga, T.A., Yang, C.S., Snyder, R. (1991).** Benzene metabolism by 2 purified, reconstituted rathepatic mixed-function oxidase systems. Biological reactive

intermediates IV: Molecular and cellular effects and their impact on human health. Colección: Advances in experimental medicine and biology, 283:261-265.

📖 **Chou, J. (1999).** Hazardous gas monitors: A practical guide to selection, operation and applications. Editorial: McGraw-Hill Professional. ISBN-10: 0071358765. ISBN-13: 978-0071358767.

📖 **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. *Environmental Science & Technology*, 33:3661-3665.

📖 **Clark, A., et al. (1984).** Comparison of photoionization detection gas chromatography with a Tenax GC sampling tube procedure for the measurement of aromatic hydrocarbons in ambient air. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 17(3-4):315-326.

📖 **Clyne, M.A.A y Holt, P.M. (1979).** Reaction-Kinetics involving ground X<sub>2</sub>-PI and excited A<sub>2</sub>-X<sub>1</sub><sup>+</sup> Hydroxyl radicals. 2. Rate constants for reactions of OH X<sub>2</sub>-PI with halogenomethanes and halogenoethanes. *Journal of the chemical society-Faraday transactions II*, 75:582-591.

📖 **Cocheo, V., Boaretto, C., Sacco, P. (1996).** High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American Hygiene Association Journal*, 58: 897:904.

📖 **Colombo, A., Debortoli, M., Pecchio, E., Schauenburg, H., Schlitt, H., Vissers, H. (1990).** Chamber testing of organic emissions from building and furnishing materials. *The Science of the total environmen*, 91:237-249.

📖 **Conner, T.L., Lonneman, W.A, Seila, R.L. (1995).** Transportation-related volatile hydrocarbon source profile measured in Atlanta. *Journal of Air and Waste Management Association*, 45:695-702.

📖 **Cox, R.A., Derwent, R.G., Holt, P.M. (1976).** Relative rate constants for reactions of OH radicals with H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, NO and HONO at atmospheric-pressure and 296 K, *Journal of the chemical society-Farady Transactions I*, 72:2031-2043.

📖 **Dabrio, M.V. (1971 y 1973).** Cromatografía de gases. Ed. I y II Alhambra, Madrid. España.

📖 **Dann, T.F. y Wang, D.K. (1995).** Ambient air benzene concentrations in Canada (1989-1993): seasonal and day of week variations, trends, and source influences. *Journal of Air and Waste Management Association*, 45:383-394.

📖 **Delgado Saborit, J.M. (2004).** Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral. (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

📖 **Decisión 97/101/CE** 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.

📖 **Decreto 833/1975**, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico.

📖 **Detcon Inc. (2010).** Detcon tech note: Sensitive PID technology made field reliable. The Woodlands, Texas. Estados Unidos.

📖 **Díe, C. (1978).** "Manual técnico de higiene industrial. Atmósferas controladas". Ministerio de Sanidad y Seguridad Social. España. ISBN: 84-7425-052-8.

📖 **Dillon, H.K., Rumph, P.F. (1998).** An environmental chamber for investigating the evaporation of volatile chemicals. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 59:200-204.

📖 **Directiva 96/62/CE** de 27 de septiembre de 1996, del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.

📖 **Directiva 1999/13/CE** de 11 de marzo de 1999, del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L85, 1-22.

📖 **Directiva 2000/69/CE** de 16 de noviembre de 2000 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.

📖 **Directiva 2008/50/CE** de 21 de mayo de 2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

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

📖 **Directiva 2002/3/CE**, de 12 de febrero de 2002, del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono en el aire ambiente.

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

📖 **Doval, M. (2009)**. Evaluación de la norma UNE EN 14211:2006 para la medida de óxidos de nitrógeno en aire: propuestas de modificaciones. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Murcia. España.

📖 **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. *Environmental Science Technology*, 11:45-51.

📖 **Driscoll, J.N. (1977)**. Evaluation of a new photoionization detector for organic-compounds. *Journal of Chromatography*, 134(1): 49-55.

📖 **Duarte-Davidson, R., Courage, C., Rushton, L., Levy, L. (2001).** Benzene in the environment: an assessment of the potential risks to the health of the population. *Occupational and environmental medicine*, 58(1):2-13

📖 **Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Nelson, D.D., Volkamer, R.M., San Martini, F., Sheehy, P.M., Zahniser, M.S., Shorter, J.H., Wormhoudt, J.C., Lamb, B.K. (2007).** Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(10):2691-2704.

📖 **Calidad del aire español en 2013. (2014).** Ecologistas en acción. España.

📖 **EEA. (2012).** Air quality in Europe report n°4. European Environment Agency (EEA). Dinamarca. ISBN 978-92-9213-328-3. ISSN 1725-9177.

📖 **EEA. (2014).** Air quality in Europe report n°5. European Environment Agency (EEA). Dinamarca. ISBN 978-92-9213-490-7. ISSN 1725-9177

📖 **EMEP. (1996).** Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe. EMEP manual for sampling and chemical analysis EMEP/CCC-Report 1/95.


📖 **EN ISO/IEC 17025** about *Conformity assessment. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.*


📖 **EN14662-3:2005** about *Standard method for the measurements of benzene concentrations. Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography.*


📖 **EPA. (2002).** List of IRIS Substances, Toxicological Review of Benzene. Environmental Protection Agency. Estados Unidos.


📖 **EPA. (2015).** An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ). Environmental Protection Agency. Estados Unidos.


📖 **Estación Meteorológica de Guadalupe, Murcia.** España.


 **Esteve Cano, V.J. (1999).** Contaminación Atmosférica. Universidad Jaime I. Castellón. España.


 **Evaluación de la exposición a BTX en la población del Campo de Gibraltar. (2008).** Escuela Andaluza de salud pública. Consejería de salud Junta de Andalucía. España.


 **Fenger, J., Hertel, O. and Palmaren, F. (1999).** Urban Air Pollution – European Aspects. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holand. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

 **Fernandez Patier, R. (2007).** Monografía XXII. Contaminación y Salud. Metodología de evaluación de la calidad del aire. Real Academia Nacional de Farmacia. España. <http://www.analesranf.com>


 **Ferreira Soraire, G. (2008).** Revista iberoamericana de educación. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Argentina.


 **Fortin, T.J., Howard, B.J., Parrish, D.D., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Atlas, E.L., and Harley, R.A. (2005).** Temporal Changes in U.S. Benzene Emissions Inferred from Atmospheric Measurements. *Environmental Science Technology*, 39:1403-1408.


 **Frankcombe, T.J., Smith, S.C. (2007).** OH-initiated oxidation of toluene. 1. Quantum chemistry investigation of the reaction path. *Journal Physical Chemistry A*, 111:3686-3690.


 **Friedrich, R., Obermeier, A., (1999).** Anthropogenic emissions of volatile organic compounds en “Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere”. Academic Press, Lancaster. Inglaterra.


 **Gao, L., Song, Q., Patterson, G.E., Cooks, R.G., Ouyand, Z. (2006).** Handheld rectilinear ion trap mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78(17):5994-6002.


 **García-Garrido, S. (2009).** Volumen III de la Colección Mantenimiento Industrial basada en el libro La Contratación del Mantenimiento. Editorial Renovetec. [www.renovetec.com](http://www.renovetec.com).


 **Gascó, L. (1969).** Teoría y Práctica de la Cromatografía en fase gaseosa. Ed. Publicaciones de la Junta de Energía Nuclear, Madrid. España.


 **Godet, Y. (1997a).** Evaluation d'un analyseur automatique de benzene, toluene, xylenes (BTX) Appareil PGC 102 - Siemens. Rapport, INERIS. Francia.


 **Godet, Y. (1997b).** Evaluation d'un analyseur automatique de benzene, toluene, xylenes (BTX) Appareil Synthec Spectras GC855 commercialisé en France par NEREIDES. Rapport. INERIS, France.

 **Godet, Y. (1997c).** Evaluation d'un analyseur automatique de benzene, toluene, xylenes (BTX) Appareil 161 M – Environnement SA. Rapport. INERIS. Francia.


 **Gómez, M.C., Durana, N., Navazo, M., García, J.A., Ilardia, J.L. (2004).** Application of validation data test from an on-line volatile organic compounds analyser to the detection of air pollution episodes in urban areas. *Analytical Chemical Acta*, 524:41-49.


 **Gomis Yagües, V. (2008).** Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial. Descripción, equipos y aplicaciones de la técnica de análisis de cromatografía de gases. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante. España.


 **González Ferradás, E., Ruiz Boada, F.J., Doval Miñarro, M., Jiménez Sánchez, T.J., Gimeno Ruiz, J., Martínez Alonso, J. y Román Fernández, S. (2003).** Zonas de planificación para accidentes graves de tipo tóxico. Universidad de Murcia. España.


 **Gonzalez-Flesca, N., Frezier, A. (2005).** A new laboratory test chamber for the determination of diffusive sampler uptake rates. *Atmospheric Environment*, 39:4049-4056.





 **Gordon, S.B., Bruce, N.G., Grigg, J., Hibberd, P.L., Kurmi, O.P., Lam, K.B.H., Mortimer, K., Asante, K.P., Balakrishnan, K., Balmes, J. (2014)** .Respiratory risks from household air pollution in low and middle income countries. *Lancet respiratory medicine*, 2(10):823-860.


 **Goyanes C.D. (1987)**. Sistemas de atmósferas controladas de utilización en higiene industrial. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. España. Mapfre Seguridad, 25. Primer trimestre.


 **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. *Journal of the American Association for Laboratory Animal Science*, 47:49-56.

 **Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., L., K., Lerdau, M., McKay, W.A., T., P., Sholes, B., Steinbrecher, R., Tallmraju, R., Taylor, J. y Zimmerman, P. (1995)**. A global model of natural volatile organic compounds emissions. *Journal of Research*, 100:8873-8892.

 **Guillard, D., Godet, Y. (2000)**. Evaluation d'un analyseur de BTX par chromatographie associée /un detecteur FID Appareil Environnement S.A. VOC 71 M no. 14. Rapport. Francia.

 **Gullett, B.K., Touati, A., Oudejans, L., Ryana, S.P. (2006)**. Real-time emission characterization of organic air toxic pollutants during steady state and transient operation of a medium duty diesel engine. *Atmospheric Environment*. 40(22):4037–4047.

 **Guo, H., Murria, F., Lee, S.C., Wilkinson, S. (2004)**. Evaluation of emissions of total volatile organic compounds from carpets in an environmental chamber. *Building and Environment*, 39:179-187.

 **Hamm P., Lim M.H., Hochstrasser R.M. (1998)**. Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(31): 6123-6138.

📖 **Harley, R.A., Hooper, D.S., Kean, A.J., Kirchstetter, T.W., Hesson, J.M., Balberan, N.T., Stevenson, E.D., and Kendall, G.R. (2006).** Effects of Reformulated Gasoline and Motor Vehicle Fleet Turnover on Emissions and Ambient Concentrations of Benzene. *Environmental Science & Technology*, 40:5084-5088.

📖 **Harper, M. (2000).** Review sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, 885:129-151.

📖 **Health – Canada and Environment – Canada. (1999).** National ambient air quality objectives for ground – level ozone. Federal – Provincial Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines. Health Canada & Environment Canada. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.


📖 **Hellén, H., Hakola, H., Haaparanta, S., Pietarila, H. and Kauhaniemi, M. (2008).** Influence of residential wood combustion on local air quality. *Science of The Total Environment*, 393:283–290.


📖 **Hender, H., Ragnarson, P., Spännare, S., Svanbery, S. (1993).** Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring. *Applied Optic*, 32:231-333.


📖 **Hinwodd, A.L., Berko, H.N., Farrar, D., Galbally, I.E., Weeks, I.A. (2006).** Volatile Organic Compounds in selected micro-environments. *Chemosphere*, 63:421-9.


📖 **Howard, Carleton, J., Evenson, K.M. (1976).** Rate constants for the reactions of OH with ethane and some halogen substituted ethanes at 296 K. *Journal of Chemical Physics*, 64(11):4303-4306.


📖 **Huertas Ríos, S. (2005).** Sistemas de generación de atmósferas controladas de gases y vapores. Revista Prevención de la Asociación para la Prevención de Accidentes, 171. <http://www2.asepeyo.es>.


 **Informe de la calidad del aire en España 2013 (2014).** Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Extraído de: [http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Informe\\_evaluacion\\_calidad\\_aire\\_Espa%C3%B1a\\_2013\\_tcm7-345101.pdf](http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Informe_evaluacion_calidad_aire_Espa%C3%B1a_2013_tcm7-345101.pdf)


 **IESDM. (2015).** Instituto de enseñanza secundaria Domingo miral, Aragón. España. Extraído de: <http://iesdmjac.educa.aragon.es>


 **INSHT. (2014).** Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Trabajo e inmigración. España. Extraído de: <http://www.insht.es/>


 **INSHT. (2015).** NTP 486: Evaluación de la exposición a benceno: control ambiental y biológico. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Trabajo e inmigración. España. Extraído de: <http://www.insht.es/>

 **IARC. (1987).** Monographs of Benzene. International Agency for Research on Cancer, Lyon. Francia.

 **IPCS. (2005).** Ficha internacional de Seguridad Química. International Programme on Chemical Safety.

 **Jaouen, P., Gonzalez-Flesca, N., Carlier, P. (1995).** Dynamic polluted atmosphere generator at low ppbv levels for validating VOC sampling methods. *Environmental Science & Technology*, 29:2718-2724.

 **Jeffers, J.D., Roller, C.B., Namjou, K., Evans, M.A., McSpadden, L., Grego, J., McCann, P.J. (2004).** Real-time diode laser measurements of vapor-phase benzene. *Analytical Chemistry*, 76(2):424-432.

 **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 thermal desorption test chamber method. *Building and Environment*, 43: 378-383.

📖 **Kotiaho, T. (1996).** On-site environmental and in situ process analysis by mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 31:1-15.

📖 **Kotzias, D. y Spartá, C. (1993).** VOCs and water pollution en Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment. Bloemen, H.J.T. y J. Burn. Blackie Academic & Professional. Chapman and Hall. Glasglow.

📖 **Kourtidis, K., Ziomas, I., Zerefos, C., Gousopoulos, A., Balis, D., Tzoumaka, P. (2000).** Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 34:1471-1780.

📖 **Lee, C., Choi Y.J., Jung, J.S., Lee, J.S., Kim, K.H, Kim, Y.J. (2005).** Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy: Comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air. *Atmospheric Environment*, 39:2225-2234.

📖 **Ley 38/1972**, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico.

📖 **Lillian, D., Singh, H.B., Appleby, A., Lobban, L., Arnts, R., Gumpert, R., Hague, R., Toomey, J., Kazazis, J., Antell, M. (1975).** Fates and levels of ambient halocarbons. *ACS Symposium Series*, 17:152-158.

📖 **Lindquist, F., Lanting, R.W. (1972).** Modified permeation device for preparation of trace gas mixtures. *Atmospheric Environment*, 6, 943-946.

📖 **Locoge, N., Léonardis, T. (2007).** Medida de benceno. Parte 3/3. Evaluation des analyseurs automatiques de BTX. Departamento de Química y Medioambiente del Laboratorio Central de Surveillance de la Calidad del Aire (LCSCQA). Ecole des Mines de Douai. <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/emd-ineris/mesure-benzene>

📖 **Locoge, N., Léonardis, T., Mathé, F. (2010).** Analytical characteristics for benzene and VOC automatic measuring system: results from laboratory tests and field campaign. 1<sup>st</sup> Workshop–AirMonTech London. Departamento de Química y Medioambiente del Laboratorio Central de Surveillance de la Calidad del Aire (LCSCQA). Ecole des Mines de Douai. Francia.

📖 **Longacre, S.L., Kocsis, J.J., Witmer, C.M., Lee, E.W., Sammett, D., Snyder, R. (1981).** Toxicological and biochemical effects of repeated administration of benzene in mice. *Journal of Toxicology and environmental health*, 7:223-237.

📖 **MAGRAMA. (2011).** Inventario nacional de emisiones contaminantes a la atmosfera. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. España.

📖 **MAGRAMA. (2013).** Análisis de la calidad del Aire en España: Evolución 2001-2012. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. España. Extraído de [http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Cap2\\_Marco\\_legal\\_tcm7-311088.pdf](http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Cap2_Marco_legal_tcm7-311088.pdf) [Noviembre 2014].

📖 **MAGRAMA. (2014).** Evaluación de la calidad del aire en España 2013. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. España.











📖 **Manahan, S.E. (1994).** Environmental Chemistry, 6th Edition. CRC Press. Boca Raton, FL, Estados Unidos.

📖 **Mendoza Roca, J.A., Montañés Sanjuán, M.A. y Palomares Gimeno, A.E. (1998).** Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Valencia. España.

📖 **Mitchell, G.D. (2000).** A review of permeation tubes and permeators. *Separation and Purification Methods*, 29:119-128.

📖 **Morales-Torres, S., Perez-Cadenas, A.F., Kapteijn, F., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F.J., Moulijn, J.A. (2009).** Morales-Torrós Palladium and platinum catalysts supported on carbon nanofiber coated monoliths for low-temperature combustion of BTX. *Applied Catalysis B-Environmental*, 89(3-4):411-419.

📖 **Mulligan, C.C., Justes, D.R., Noll, R.J., Sanders., N.L., Laughlin, B.C., Cooks, R.G. (2006).** Direct monitoring of toxic compounds in air using a portable mass spectrometer. *Analyst*, 131:556-567.

-  **Nakajima, T., Elovaara, E., Park, S.S. (1990).** Monoclonal antibody-directed characterization of benzene ethoxyresorufin and pentoxyresorufin metabolism in rat liver microsomes. *Biochemical Pharmacology*, 40(6):1255-1261.
-  **Naganowska-Nowak, A., Konieczka, P., Przyjazny, A., Namiesnik, J. (2005).** Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures. *Reviews in Analytical Chemistry*, 35:31-55.
-  **Namiesnik, J. (1984).** Generation of standard gaseous-mixtures. *Journal of chromatography*, 300: 79-108.
-  **Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C., Gangoiti, G. (2005).** Caracterización de COV atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales de la Comunidad Autónoma Vasca. 1995-2003. España.
-  **Nelson, G. O. (1971).** Controlled Test Atmospheres. Principles and Techniques. Ed. Ann Arbor. Michigan. Estados Unidos.
-  **O'Keeffe, A.E. (1977).** Advances in assembling permeation tubes. *Analytical Chemistry*, 49:1278-1279.
-  **Oliver, K.D., Adams, J.R., Daughtrey, E.H., McClenny, W.A., Yoong, M.J. y Pardee, M.A. (1996).** Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations: sorbente preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing and GC-FID analysis. *Atmospheric Environment*, 30:2751-2757.
-  **OMS. (2008).** Exposure to benzene: a major public health concern. Preventing disease through healthy environments. Organización Mundial de la Salud. Suiza.
-  **Orozco Barrenetxea, C., Pérez Serrano, A., González Delgado, M<sup>a</sup>. N., Rodríguez Vidal, F.J. y Alfayate Blanco, J.M. (2003).** Contaminación Ambiental. Una visión desde la química. Ed Thomson, Madrid. España.
-  **Pankow, J.F., Luo, W., Bender, D.A., Isabelle, L.M., Hollingswoth, J.S., Chen, C., Asher, W.E., and Zogorski, J.S. (2003).** Concentrations and Co-occurrence Correlations

of 88 Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Ambient Air of 13 Semi-rural to Urban Locations in the United States. *Atmospheric Environment*, 37:5023-5046.

📖 **Peng, F. M., Xie, P. H., Shi, Y. G., Wang, J. D., Liu, W. Q., Li, H. Y. (2007).** Key Photoionization Detector for Portable Rapid GC. *Chromatographia*, 65:331-336.

📖 **Pennequin-Cardinal, A., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S., Galloo, J.C. (2005).** Performances of the Radiello ((R)) diffusive sampler for BTX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment*, 39(14):2535-2544.

📖 **Pérez Ballesta, P., Baldan, A., Cancelinha, J. (1999).** Atmosphere generation system for the preparation of ambient air volatile organic compound standard mixtures. *Analytical Chemistry*, 71:2241-2245.

📖 **Pérez Ballesta, P., Connolly, R., Cao, N., Lagler, F., Kapus Dukaric, M. (2009).** Second EC-JRC aromatic compounds intercomparison with automatic analyzer. Joint Research Centre, Ispra. Italia.

📖 **Pérez Juarez, N. (2012).** Métodos semiautomáticos para la medida de benceno, tolueno y xilenos (BTX) en aire. Trabajo Fin de Grado. Departamento de Química Analítica. Universidad de Coruña, Galicia. España.

📖 **Platt, U., Perner, D., Pätz, H.W. (1979).** Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption. *Journal Geophysical Research*, 84:6329-6335.

📖 **Platt, U., Perner, D. (1983).** Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV visible absorption spectroscopy. *Series in Optical Sciences*, 39:94-105.

📖 **prEN 14662-3:2013** about *Automated pumped sampling with in situ gas chromatography*. Standard method for the measurement of benzene concentrations. Ambient air. Agosto del 2013.

📖 **Real Decreto 100/2011**, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.

📖 **Real Decreto 102/2011**, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

📖 **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.

📖 **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.

📖 **Rosenberg, E., Hallama, R.A., Grasserbauer, M. (2001)**. Development and evaluation of a calibration gas generator for the analysis of volatile organic compound in air based on the injection method. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 371:798-805.

📖 **Rudolf, W., Medem, A. (1998)**. Report on the suitability test the emission measuring instruments fir Benzol Modell GC 855 Serie 600 Fa. Syntech Spectras. Report No. 26, UBA Frankfurt, Alemania.

📖 **Runion, H.E. (1975)**. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 338. En: Baeza Caracena, A. Incidencia de benceno, tolueno y xilenos en la calidad del aire en la ciudad de Murcia. Tesis Doctoral (2000). Universidad de Murcia. España.



📖 **Samet, J.M. and Utell, M.J. (1990).** The Risk of Nitrogen – Dioxide – What Have We Learned from Epidemiologic and Clinical – Studies. *Toxicology and Industrial Health*, 6(2):247- 262. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

📖 **Santolaya Martínez, C., Guardino Solá, X., Rosell Farrás, MG. (2003).** Evaluación de las exposiciones a benceno: control ambiental y biológico. Centro Nacional de Condiciones de Trabajo. España.

📖 **Scriabinc, A., Torchiana, M.I., Stavorski, J.M., Ludden, C.T., Minsker, D.H. and Stone, C.A. (1973).** Pharmaceutical application of LC-MS. Characterization of a famotidine degradates in a package screening study by LC-APCI MS. *Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Therapie*, 205:76-93.

📖 **Skov, H., Lindskog, A., Palmgren, F., Christensen, C.S. (2001).** An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air. *Atmospheric Environment*, 35(1):141-148.

📖 **Solomon, S. (2000).** Ozone hole: Yesterday, today, and tomorrow. *American chemical society*, 219:U272-U272.

📖 **Srivastava, A., Joseph, A.E., Wachasunder, S.D. (2004).** Qualitative detection of volatile organic compounds in outdoor and indoor air. *Environmental Monitoring and Assessment*, 96:263-271.

📖 **Stevens, R.K., Drago, R.J., Mamane, Y. (1993).** A long-path differential optical absorption spectrometer and EPA-approved fixed point methods intercomparison. *Atmospheric Environment*, 27B:231-236.

📖 **Singh, H.B., Viezee, W., Johnson, W.B., Ludwig, F.L. (1980).** The impact of stratospheric ozone on tropospheric air-quality. *Journal of the air pollution control association*, 30(9):1009-1017.

📖 **Sun, J., Cui, D., Li, Y., Zhang, L., Chen, J., Li, H., Chen, X. (2009).** A high resolution MEMS based gas chromatograph column for the analysis of benzene and toluene gaseous mixtures. *Sensors and Actuators*, 141:431-435.

📖 **Synspec b.v. (2003).** Manual de la serie Syntech Spectras GC955, Versión 2. Groningen, Países Bajos.

📖 **Teckentrup, A., Klockow, D. (1978).** Preparation of refillable permeation tubes. *Analytical Chemistry*, 50:1728.

📖 **Tran, T.T.M., Fiaud, C., Sutter, E.M.M., Villanova, A. (2003).** The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions. *Corrosion Science*, 45:2787-2802.

📖 **Trost, B., Stutz, J., Platt, U. (1997).** UV-absorption cross sections of a series of monocyclic aromatic compounds. *Atmospheric Environment*, 31:3999-4008.

📖 **UC Davis.** University of California. Estados Unidos.

📖 **Umweltmessungen Umwelterhebungen und Gerätesicherheit (UMEG). Center for Environmental Measurement, Environmental Data Collection and Equipment Security. (2006).** Supplementary report to the type-approval-test of gas chromatograph GC 955 serie 601 of Synspec. Edición: Area calibration and repair laboratory (FG 5.3). Report no.: 53-09. DAP-PL-2921.00. ZLS-P-342/00. Alemania.

📖 **UNE EN 14662-1:2006.** Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Calidad del aire ambiente. Parte 1: sobre *Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases*.

📖 **UNE EN 14662-3:2006.** Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Calidad del aire ambiente. Parte 2: sobre *Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases*.

📖 **UNE EN 14662-3: 2006.** Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Calidad del aire ambiente. Parte 3: sobre *Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ*.

📖 **UNE-EN 14662-4:2006.** Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Calidad del aire ambiente. Parte 4 sobre *Muestreo difusivo seguido de desorción térmica y cromatografía de gases*.

📖 **UNE-EN 14662-5:2006.** Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Calidad del aire ambiente. Parte 5 sobre *Muestreo difusivo seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases*.

📖 **UNE-EN ISO 14956.** Calidad del aire. Evaluación de la aptitud de un procedimiento de medida por comparación con una incertidumbre de medida requerida.

📖 **Vanloon, G.W. and Duffy, S.J. (2000).** Environmental Chemistry. Oxford University Press., New York, USA. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

📖 **Volkamer, R.; Etzkorn, T.; Geyer, A., Platt, U. (1998).** Correction of the Oxygen Interference with UV Spectroscopic (DOAS) Measurements of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 32:3731-3747.

📖 **Volkamer, R., Platt, U., Wirtz, K. (2001).** Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl-Radical Pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene. *Journal of Physical Chemistry*, 105(33):7865-7874.

📖 **Walter, P. (1976).** Air pollution assessment of benzene. Disponible en National Technical Information Service, Springfield, U.S. Issue PI- 256735. Mitre Corporation, Mclean, 92 pp.

📖 **Wang, D.K.W., Austin, C.C. (2006).** Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4):1089-1098.

📖 **Warneck, P. (1988).** Chemistry of the Natural Atmosphere, Volume 41. Academic Press, Inc., London, UK. En: Delgado Saborit, J.M. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral (2004). Universidad Jaime I. Castellón. España.

📖 **Weisel, C.P. (2010).** Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings. *Chemico-Biological Interactions*, 184(0):58–66.

📖 **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. *Environmental Science & Technology*, 41:6969-6975.

📖 **Whittaker, A., Berube, K., Jones, T., Maynard, R., Richards, R. (2004).** Killer smog of London, 50 years on: particle properties and oxidative capacity. *Science of the total Environment*, 334:435-445.

📖 **Wise, M.B., Thompson, C.V., Merriweather, R., Guerin, M.R. (1997).** Review of direct MS analysis of environmental samples. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1(5):251-276.

📖 **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. *Advances in Atmospheric Science*, 24:250-258.

📖 **Yanovsky, I., Davis, A.B. (2015).** Separation of a Cirrus Layer and Broken Cumulus Clouds in Multispectral Images. *IEEE Transactions on geoscience and remote sensing*, 53(5):2275-2285.

📖 **Zhou, K.W., Cheng, Y.L., Yang, H.W., Gu, C.W., Xiao, Y., Zhao, M.H. (2014).** Simultaneous determination of benzene and formaldehyde in air by cross

cataluminescence on nano-3TiO(2)-2BiVO(4). *Sensors and actuators B-Chemical*, 22:721-726.

@ <http://www.atmosfera.cl> [marzo, 2015]

@ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/chemical/watabs.html>. [noviembre, 2014].

@ <http://www.carm.es/cmaot/calidadaire/portal/> [noviembre, 2014].

@ [ww2.chemistry.gatech.edu](http://ww2.chemistry.gatech.edu) [marzo, 2015]

@ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/chemical/watabs.html>. [noviembre, 2014].

@ <http://www.insht.es> [noviembre, 2014].

@ <http://www.carm.es/cmaot/calidadaire/portal/>[noviembre, 2014].

@ <http://www.eea.europa.eu/es> [marzo, 20115].

@ [http://www.ecologistasenaccion.org/IMG/pdf/informe\\_calidad\\_aire\\_2013.pdf](http://www.ecologistasenaccion.org/IMG/pdf/informe_calidad_aire_2013.pdf) [marzo, 2014].

@ <http://www.magrama.gob.es> [febrero, 2015].

@ <http://www.siafa.com> [noviembre, 2014].

@ [<http://www.who.int>] [marzo, 2015].

@ <http://iesdmjac.educa.aragon.es>

@ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/chemical/watabs.html>

@ <http://www.carm.es/cmaot/calidadaire/portal/>

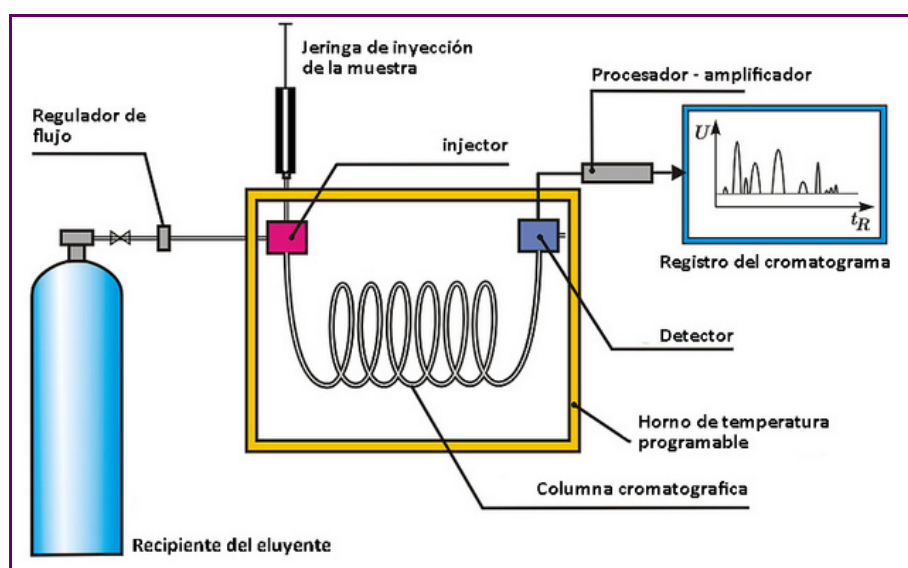
## **ANEXO I**

## CONCEPTOS GENERALES DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija y otra móvil. En cromatografía gaseosa, la fase móvil es un gas que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija. Esta fase fija puede ser un sólido poroso (GSC, gas-solid chromatography -cromatografía de gas-sólido-), o bien una película líquida delgada que recubre un sólido particulado o las paredes de la columna (GLC, gas-liquid chromatography -cromatografía de gas-líquido). En el primer caso, el proceso que produce la separación es la adsorción de los componentes de la mezcla sobre la superficie sólida y en el segundo, la partición de los mismos entre las fases líquida y gaseosa [UC Davis. University of California, 2015].

Las partes esenciales de un equipo cromatográfico son:

- Fuente de gas portador (botella a presión)
- Sistema de regulación de caudales (válvula reguladora y manómetro)
- Bloque termostático de inyección de las muestras.
- Columna termostática, conteniendo la fase estacionaria.
- Detector termostático, con amplificador de señal y registro gráfico.



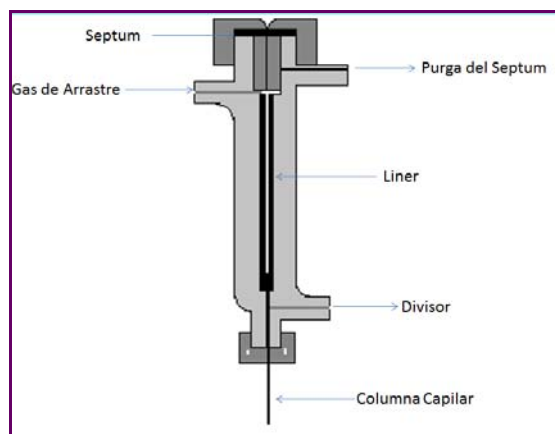
**Figura 1 - Diagrama de un cromatógrafo de gases genérico.**

A continuación se describe cada una de ellas con más detalle:

**Fase móvil:** Ha de ser un gas inerte, que no interaccione con la fase estacionaria ni con el analito, como helio, argón, nitrógeno o hidrógeno. La elección del gas portador se hace, frecuentemente, en función del detector. El nitrógeno, el helio y el hidrógeno suelen utilizarse con los detectores de ionización de llama y de fotoionización; mientras el argón se utiliza con el detector de captura electrónica. Además, el helio y el hidrógeno también se utilizan con el detector de conductividad térmica, por su elevada conductividad; aunque el hidrógeno es un fuerte reductor, lo que puede limitar su uso. La velocidad de flujo se controla por medio de reguladores de presión, manómetros y medidores de flujo. El rango de presiones varía de 0.7 a 3.5 kg/cm<sup>2</sup> por encima de la presión ambiental, lo que proporciona velocidades de flujo desde 25 a 50 ml/min en las columnas de relleno y de 1 a 25 ml/min en las columnas capilares.

**Sistema de inyección:** La eficacia de la columna obliga a que la muestra sea de un tamaño adecuado y que se aplique instantáneamente; inyecciones lentas o muestras de volumen excesivo producen ensanchamientos de los picos cromatográficos del registrador, lo que disminuye la exactitud de la cuantificación.

En los cromatógrafos habituales de laboratorio, la muestra se suele introducir en el bloque de inyección con una microjeringa a través de una membrana de caucho o silicona (septum), Figura 2. La cámara de inyección puede ser de acero inoxidable o níquel con un sistema de calefacción eléctrica y un aislamiento térmico que permita mantener una temperatura constante, habitualmente de 50 °C por encima del punto de ebullición del analito.

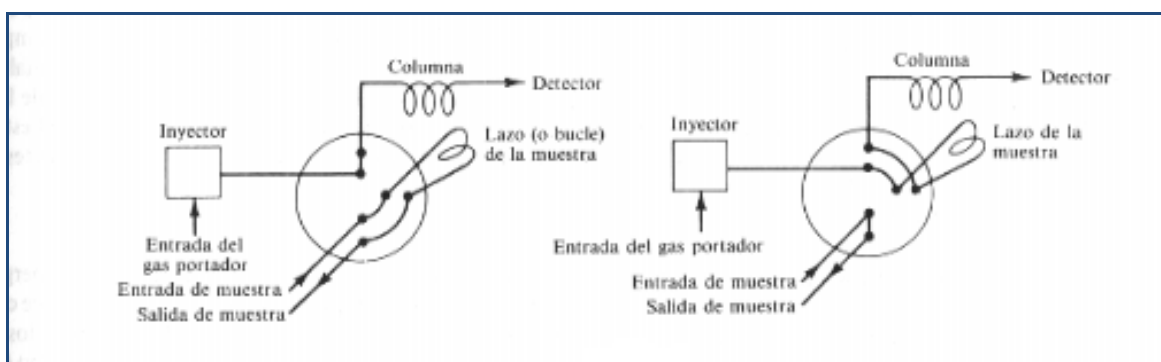


**Figura 2 - Inyector para capilares.**



En las columnas de relleno, la cantidad de muestra líquida máxima es de 10  $\mu\text{l}$ ; en columnas capilares se utilizan muestras mucho más pequeñas, del orden de  $10^{-3}$   $\mu\text{l}$ . El inyector para columnas capilares suele disponer de un sistema de división del flujo (split/splitless) para que por la columna solamente pase una pequeña fracción de la muestra total, desechando el resto.

Las muestras gaseosas se pueden inyectar también, en mayor cantidad, mediante una válvula automática o con un lazo (o bucle) calibrado introduciéndolas después a la corriente del gas que fluye por medio de una electro-válvula, Figura 3.



**Figura 3 - Válvula rotatoria de seis vías.**

**Fuente:** [Gomis, 2008].

Los requisitos básicos que debe cumplir un sistema de inyección son no alterar la composición de la mezcla que llega a la columna y producir bandas (picos) iniciales lo más estrechas posibles.

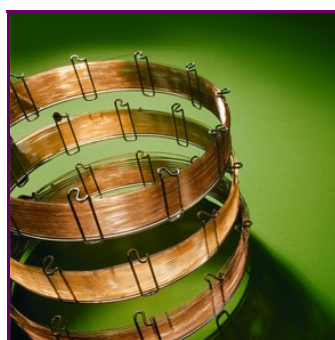
**Tipos de columnas:** Existen dos tipos principales de columnas, las de relleno y las capilares o semicapilares. Contienen la fase estacionaria y en ellas tiene lugar la separación cromatográfica [UC Davis. University of California, 2015].

- Las **columnas de relleno** suelen ser de cobre, acero inoxidable, aluminio, vidrio o teflón; con un diámetro interior entre 2 y 4 mm y una longitud entre 2 y 3 m. La eficacia está en torno a 1000-2000 platos teóricos/m. Suelen emplearse para muestras poco complejas, máximo 10 componentes. La columna está rellena de un material sólido (soporte) con buena resistencia mecánica, finamente dividido y homogéneo, recubierto por una capa de 0.05-1  $\mu\text{m}$  de espesor, de fase estacionaria líquida. Este material de relleno está compuesto de pequeñas partículas, esféricas y uniformes que ofrecen una

alta superficie de interacción entre la fase estacionaria y el analito. La superficie específica mínima ha de ser de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Como todos los componentes de columnas para GC, debe ser inerte a altas temperaturas ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) y humectarse uniformemente con la fase líquida estacionaria, en su caso, durante el proceso de fabricación. El material preferido actualmente es la tierra de diatomeas natural, debido a su tamaño de porol. Las diatomeas, ya extinguidas, utilizaban un sistema de difusión molecular para tomar nutrientes del medio y expulsar sus residuos. Este proceso es similar al de adsorción superficial del analito y la fase estacionaria que se produce en las columnas cromatográficas. La columna está configurada en forma helicoidal, con un diámetro de unos 15 cm, para poder ser instalada en el horno termostatzado [Gomis, 2008].

El tamaño de partícula del soporte es crítico a la hora de interaccionar con el analito de manera que a menores tamaños la eficacia de la columna es mayor. Pero existe el problema de la presión necesaria para hacer circular un caudal estable de gas portador por la columna, ya que dicha presión es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de dichas partículas. Así, el tamaño mínimo para usar presiones máximas de 3.5 bar es de 250 a  $149 \mu\text{m}$ .

- Las **columnas capilares** tienen un diámetro interior inferior a 1 mm ( $320\text{-}250 \mu\text{m}$ ) y una longitud de 5 a 50 m. Suelen construirse con sílice fundida que le aporta gran resistencia física y flexibilidad. Alcanzan una eficacia hasta de 4000 platos teóricos/m y se usan para muestras complejas, Figura 4.



**Figura 4 – Imagen de columna capilar.**

**Fuente:** [Analitek].

Son de dos tipos básicos: columnas tubulares abiertas de pared recubierta, denominadas de “pared recubierta” o WCOT (Wall Covered Opened Tubular) y las columnas tubulares abiertas recubiertas de soporte, denominadas de “soporte

recubiertas” o SCOT (Support Covered Opened Tubular). Las primeras son simplemente tubos capilares donde la pared interna se ha recubierto con una finísima capa de fase estacionaria. Las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de material adsorbente de 30  $\mu\text{m}$ , donde se ha adherido la fase estacionaria. Es decir, en las primeras la fase estacionaria líquida recubre directamente el interior de la columna y, en las segundas, la fase estacionaria recubre a un soporte sólido o adsorbente, que a su vez se encuentra unido a la pared interior de la columna [Gomis, 2008].

Se utilizan dos tipos de adsorbentes: los tamices moleculares y los polímeros porosos.

- Los tamices moleculares son intercambiadores de iones de silicato de aluminio, cuyo tamaño de poro depende del tipo de catión presente. Los tamices se clasifican de acuerdo con el diámetro máximo de las moléculas que pueden entrar en los poros y se comercializan con tamaños de poro de 4, 5, 10 y 13 Angstroms.
- Los polímeros porosos son agregaciones de partículas esféricas fabricados a partir de estireno polimerizado con divinilbenceno. El tamaño de poro en estas esferas es uniforme y se controla por el grado de polimerización. Los polímeros porosos han encontrado una gran aplicación en la separación de especies polares gaseosas tales como sulfuro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, agua, dióxido de carbono, metanol y cloruro de vinilo.

Las **columnas semicapilares** tienen un diámetro interior de 530  $\mu\text{m}$  y admiten cantidades de muestra similares a las columnas de relleno, proporcionando una mayor eficacia que éstas.

Actualmente, las columnas más utilizadas para la separación de mezclas de componentes orgánicos son las columnas WCOT.

Una de las variables importantes para la separación cromatográfica, es **la temperatura de la columna**. La temperatura óptima es función de los puntos de ebullición de los componentes de la muestra y del grado de separación deseado. En muestras de parecidos puntos de ebullición la temperatura óptima es ligeramente

superior al punto de ebullición medio de los componentes de la muestra. En el caso de muestras complejas, en la que los puntos de ebullición de los distintos componentes son muy diferentes, se recomienda emplear una programación de temperatura, aumentando ésta continuamente a medida que avanza la separación. El aumento de la temperatura reduce los tiempos de retención.

**Fase estacionaria:** La fase estacionaria de una columna cromatográfica debe tener:

- i) Baja volatilidad. Su punto de ebullición debe de ser al menos 100°C superior a la temperatura máxima de operación de la columna.
- ii) Estabilidad térmica.
- iii) Inercia química.

La separación en cromatografía **gas-líquido** se basa en los diferentes coeficientes de reparto del analito en la fase móvil y la fase estacionaria por lo que tiene que haber un cierto grado de solubilidad de los compuestos en la fase estacionaria. Por ello, una característica muy importante de la fase estacionaria es la **polaridad**. Siguiendo el principio de que "*semejante disuelve a semejante*" los solutos se retienen más en las fases líquidas de polaridad parecida, lo que permite obtener mejores separaciones. Las fases estacionarias compuestas de hidrocarburos y de dialquilsiloxanos son poco polares y las compuestas por poliéster son muy polares. En cuanto a posibles compuestos objeto de separación, los alcoholes, ácidos y aminas son polares; los ésteres cetonas y aldehídos tienen polaridad intermedia; y son de baja polaridad los hidrocarburos saturados.

Otro factor a tener en cuenta son los **límites de temperatura** que puede soportar la fase estacionaria. El límite inferior será el punto de fusión o temperatura a la que la viscosidad de la fase líquida es muy elevada, lo que haría disminuir la eficacia. El límite superior es la temperatura a la que la presión de vapor de esta fase es 0.1 mm Hg (250 °C inferior al punto de ebullición). Por encima de esta temperatura se produce arrastre de la fase líquida, lo que lleva consigo efectos en el detector (ruido, suciedad), interferencias con los solutos y en suma, deterioro de la columna.

En una fase líquida cualquiera, una serie homóloga eluye según orden creciente de número de átomos de carbono. Si la fase es no polar, los solutos no polares eluyen

según orden creciente de punto de ebullición. En una fase polar se retendrán más los solutos polares que los no polares a igualdad de puntos de ebullición.

Otro aspecto a tener en cuenta, relacionado con la fase estacionaria, es el soporte sólido empleado en las columnas de relleno. Su objetivo es el de proporcionar una superficie elevada donde depositar la fase líquida en forma de película muy fina para proporcionar una mayor superficie de contacto entre fase móvil y fase estacionaria.

Los soportes sólidos deben ofrecer una elevada superficie específica ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), una superficie homogénea, estabilidad térmica, geometría adecuada, baja dispersión de tamaño de las partículas (en torno a  $150\text{-}250 \mu\text{m}$ ), dureza mecánica, inercia química y naturaleza porosa.

Los soportes más generalizados son los de silicio, como las tierras de diatomeas, o los sintéticos, de vidrio y de polifluorocarbonados (teflón). Los soportes de diatomeas están constituidos por residuos de algas unicelulares diatomáceas que se unen formando filamentos.

Otro soporte es el polvo de ladrillo refractario conocido como Chromosorb P, C-22 y Sterchomel, que tiene mayor resistencia mecánica y superficie específica que el anterior, pero es muy activo y no se puede utilizar con compuestos polares.

Los soportes de silicatos en columnas de relleno y en las paredes interiores de sílice fundida, en las columnas capilares, provocan adsorciones no deseadas de analitos polares, lo que da como resultado picos cromatográficos distorsionados. Se ha demostrado que este fenómeno se debe a los grupos silanol ( $-\text{SiOH}$ ) que se forman en la superficie de los silicatos debido a la humedad. El silanol tiene gran afinidad por las moléculas orgánicas polares. Este proceso puede desactivarse por sililación con dimetilclorosilano,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , que elimina el H del silanol formando HCl [Gomis, 2008].

Por otro lado, en cromatografía **gas-sólido**, que como ya se ha mencionado se basa en la adsorción de sustancias gaseosas sobre superficies sólidas, los coeficientes de distribución son generalmente mucho mayores que en el caso de la cromatografía gas-líquido. En consecuencia, la cromatografía gas-sólido es útil para la separación de especies que no se retienen en columnas de gas-líquido, tales como los componentes del

aire, compuestos orgánicos volátiles (**benceno**), sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y los gases nobles.

Esta cromatografía gas-sólido se lleva a cabo tanto en columnas de relleno como en capilares.

**Detectores:** Un detector es todo dispositivo capaz de medir una propiedad física del gas portador, la cual varía con la presencia de pequeñas cantidades de analito. Debe reunir una serie de características, tales como:

- Alta sensibilidad (relación entre la respuesta del detector y la magnitud física de la muestra detectada)
- Buena estabilidad
- Respuesta continua y reproducible a los cambios de concentración del compuesto
- Respuestas adecuadas al mayor número posible de muestras
- Tiempo de respuesta corto
- Reactividad nula.

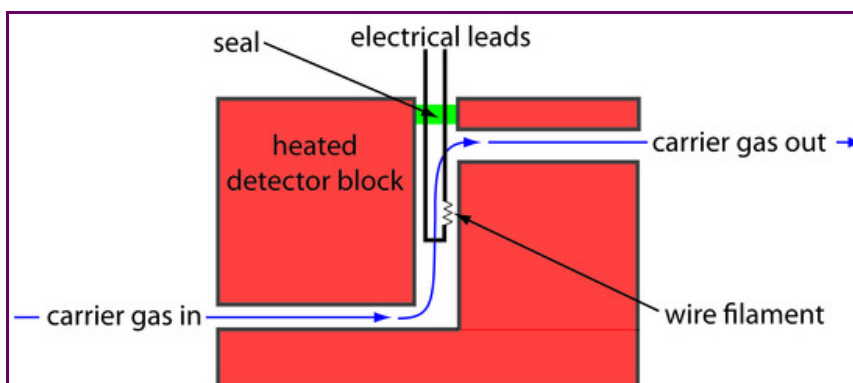
Los detectores más comunes son:

**a) Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).**

Se basa en los cambios de la conductividad térmica de la corriente de gas portador debido a la presencia de moléculas del analito que abandonan la columna. Responde a la concentración del soluto en el gas portador y no es destructivo.

El elemento principal es una célula de conductividad térmica que consiste en un bloque de material conductor del calor con dos cavidades que contienen un hilo de platino a temperatura 40 °C superior a la del bloque; por una de ellas pasa gas portador puro y por la otra el gas portador que sale por la columna, para medir conductividades relativas.

La pérdida de calor del elemento caliente va a depender de la conductividad térmica del gas, Figura 5.



**Figura 5 - Diagrama esquemático de un sistema detector-registrador de conductividad térmica.**

**Fuente: [UC Davis. University of California].**

Los elementos sensores están incorporados a un puente de Wheatstone, esto es, cuando pasa solamente gas portador puro a través de ambas células, el puente se equilibra; cuando eluye un componente, la conductividad térmica de la mezcla (gas portador-analito) varía, por lo que cambia la temperatura del elemento sensible de la correspondiente célula y, por consiguiente, su resistencia. Como consecuencia de esto, el puente se desequilibra, produciendo una variación de potencial que se mide en un milivoltímetro.

Un último requisito es que la conductividad térmica del gas portador ha de ser elevada como es el caso del helio y del hidrógeno, que es de seis a diez veces mayor que la de la mayoría de los compuestos orgánicos.

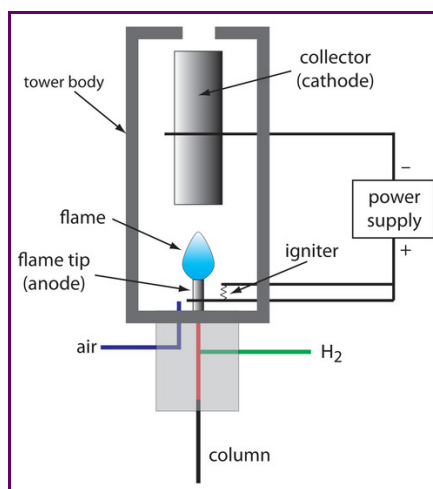
Otras consideraciones sobre el detector de conductividad térmica son su sencillez, amplio rango lineal, respuesta a todo tipo de compuestos y, como inconveniente, baja sensibilidad ( $10^{-8}$  g soluto/ml), lo que impide su utilización con columnas capilares, debido al pequeño tamaño de las muestras.

#### **b) Detector de ionización de llama (FID, Flame-Ionization Detector).**

Es uno de los más usados en cromatografía de gases. El gas portador procedente de la columna se mezcla con hidrógeno que sale por una tobera. En el extremo de ésta, se aporta aire, formándose una llama que quema e ioniza los compuestos separados en la columna. En la parte superior se encuentran dos electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial. El analito es ionizado en la llama

y ocasiona un paso de corriente entre los electrodos proporcional a su concentración, Figura 6.

Los gases portadores que se utilizan son el helio, nitrógeno e hidrógeno. Este detector es insensible a grupos funcionales como carbonilo, alcohol, halógenos y amina que originan en la llama pocos iones. Lo mismo ocurre con el He, Ar, Kr, Ne, Xe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>. Por otra parte, posee una elevada sensibilidad ( $10^{-13}$  g soluto/ml) aunque es destructivo.



**Figura 6 – Detector FID.**  
Fuente: [UC Davis. University of California].

### c) **Detector de captura electrónica (ECD, Electron Capture Detector).**

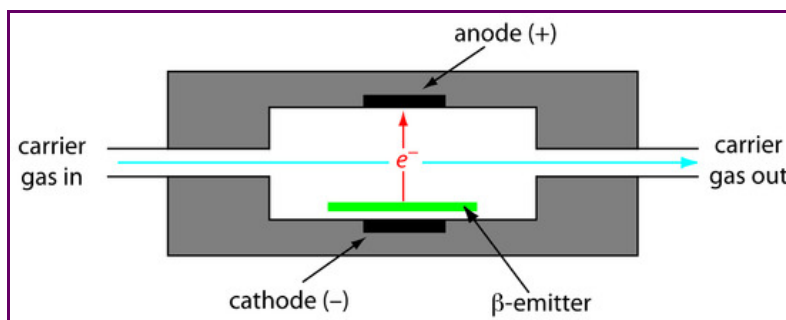
Se basa en la captura de los electrones libres procedentes de la ionización del gas portador, disminuyendo, por tanto, la intensidad de corriente de ionización. Son muy sensibles ( $10^{-14}$  g soluto/ml) y no son destructivos.

La célula de conductividad consta de un ánodo, un cátodo y una fuente radiactiva de Ni<sup>63</sup> que produce partículas β. Entre el ánodo y el cátodo se establece una diferencia de potencial suficiente para recoger todos los electrones pero no los iones.

Se utiliza una mezcla de metano en argón al 5% como gas portador para evitar la formación de iones metaestables. Cuando el Ar-CH<sub>4</sub> se introduce en la célula, sus moléculas son bombardeadas por las partículas β y la ionización del gas da origen a electrones libres. La atracción de estos electrones al ánodo crea una corriente base.



Si una muestra susceptible de capturar electrones (como, por ejemplo, hidrocarburos clorados) se encuentra en la corriente de gas portador y entra en la célula de captura electrónica reduce la corriente, produciéndose una disminución en la señal de salida del detector, Figura 7.



**Figura 7 - Detector de captura electrónica.**

**Fuente: [UC Davis. University of California].**

Su aplicación principal es la detección de compuestos organoclorados (pesticidas, herbicidas) aunque también es válido para aromáticos polinucleares, nitrocompuestos, anhídridos y compuestos de azufre, así como el NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>.

#### d) **Detector termoiónico (TID, Thermo-Ionic Detector).**

Es un detector selectivo de compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno. Su respuesta a un átomo de fósforo es aproximadamente 10 veces mayor que a la de un átomo de nitrógeno, y alrededor de 100 veces superior que a la de un átomo de carbono. En comparación con el detector de ionización de llama, el detector termoiónico es unas 500 veces más sensible para los compuestos que contienen fósforo y unas 50 veces más sensible a las especies nitrogenadas. Estas propiedades hacen de la detección termoiónica un sistema particularmente útil para la detección y determinación de muchos pesticidas que contienen fósforo.

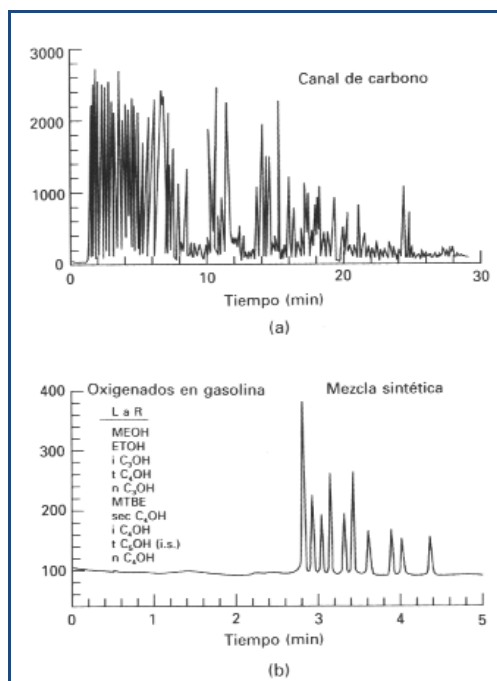
Un detector termoiónico tiene una configuración similar al detector de llama. El efluente de la columna se mezcla con hidrógeno, pasa a través de la llama, y se quema. El gas caliente fluye alrededor de una esfera de silicato de rubidio calentada eléctricamente, la cual se mantiene a unos 180 V con respecto al colector. La esfera

caliente forma un plasma que alcanza una temperatura de 600 a 800 °C. En este plasma se producen insólitamente una gran cantidad de iones a partir de las moléculas que contienen fósforo o nitrógeno, la cual se utiliza para la determinación de compuestos que contienen esos dos elementos.

e) **Detector de emisión atómica (AED, Atomic Emission Detector).**

Este dispositivo, como su nombre indica, se basa en la emisión atómica. El eluyente se introduce en un plasma de helio obtenido con microondas, que se acopla a un espectrómetro de emisión con series de diodos. El plasma es suficientemente energético como para atomizar todos los elementos de una muestra, excitarlos, y así obtener sus espectros de emisión característicos. Esos espectros son recogidos en un espectrómetro que utiliza una serie de diodos configurados en un plano móvil, que es capaz de detectar la radiación emitida desde 170 a 780 nm. La serie de diodos móviles es capaz de controlar simultáneamente de dos a cuatro elementos en cada posición. Hasta el momento, el programa de tratamiento de datos suministrado con el detector permite medir la concentración de 15 elementos [Gomis, 2008].

La Figura 8 ilustra las posibilidades de este tipo de detector. En este caso la muestra es una gasolina que contiene una pequeña concentración de metil-terc-butiléter (MTBE), un agente antidetonante, además de varios alcoholes alifáticos a bajas concentraciones. El espectro superior, Figura 8 (a), se obtuvo controlando la línea de emisión del carbono a 198 nm, y está constituido por una miríada de picos que sería imposible resolver e identificar. Por el contrario, cuando se utilizó la línea del oxígeno a 777 nm para obtener el cromatograma, Figura 8 (b), los picos de varios alcoholes y del MTBE se evidenciaron claramente y se identificaron con facilidad [Gomis, 2008].



**Figura.8 - Ejemplo de cromatograma para una gasolina que contiene una pequeña cantidad de MTBE y varios alcoholes alifáticos. a) Monitorización de la línea para el carbono; b) Monitorización de la línea para el oxígeno.**

Fuente: [Gomis, 2008].

**f) Detector fotométrico de llama (PFD, Photometric Flame Detector).**

Empleado en compuestos como pesticidas e hidrocarburos que contengan fósforo o azufre. En este detector se hace pasar el gas eluído por una llama hidrógeno/oxígeno donde parte del fósforo se convierte en HPO que emite a  $\lambda=510$  y  $526$  nm y, simultáneamente, el azufre se convierte en S<sub>2</sub>, con emisión a  $\lambda=394$  nm. Dicha radiación emitida se detecta con un fotómetro adecuado. Asimismo, se han podido detectar otros elementos, como algunos halógenos, nitrógeno, estaño, germanio y otros.

**g) Detectores de fotoionización (Photo-Ionization Detector, PID).**

Al ser éste el detector utilizado en la presente Tesis Doctoral se describe en el Capítulo IV de Materiales y Métodos.

**h) El acoplamiento de la cromatografía de gases con otras técnicas instrumentales** proporciona una herramienta muy potente en la identificación de los componentes de una mezcla compleja. La tendencia actual es utilizar como detectores selectivos técnicas

instrumentales como Espectrometría de Masas [Chen *et al.*, 2002; Gullet *et al.*, 2006] y Espectroscopía Infrarroja; todo ello ayudado de un ordenador para el almacenamiento de los datos espectrales, y posterior presentación como espectros y cromatogramas.

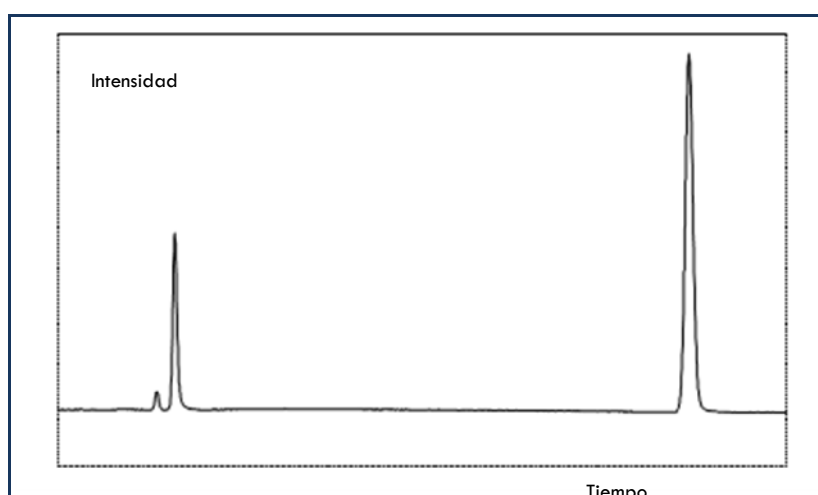
Por último, la **separación de los compuestos** de una mezcla se realiza en las siguientes etapas:

i) Una vez elegida la columna y fase estacionaria, se ajustan las temperaturas de la cámara de inyección, columna y detector, así como el caudal de gas portador. Cuando la señal del detector es constante (sin ruido en la línea base) se hace la inyección de la muestra.

ii) Las muestras se inyectan en cantidades inferiores a 1  $\mu\text{l}$  cuando son líquidas y sobre 1 ml si son gaseosas. Se introducen en la cámara de inyección, donde se vaporizan, si es necesario, y son arrastradas hasta la cabeza de columna.

iii) Los componentes se fijan en una pequeña zona de la columna. Por equilibrios sucesivos entre fase móvil y estacionaria cada componente se desplaza por la columna a velocidades diferentes.

iv) Finalmente, los solutos que salen de la columna, pasan al detector y la señal es enviada al registrador que realiza un gráfico de intensidad en función del tiempo denominado cromatograma, Figura 9:



**Figura 9 – Gráfico de intensidad (eje y) en función del tiempo (eje x) denominado cromatograma.**

Idealmente, se trata de picos gaussianos y cada pico corresponde a un componente de la muestra original. El integrador calcula además el área correspondiente a cada pico, la cual es proporcional a la cantidad de sustancia.



## **ANEXO II**

## 1. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE MEDIDAS INDICATIVAS

Lo común de todos ellos es que las muestras de aire son tomadas en campo y después transportadas a un laboratorio para su análisis [Skov *et al.*, 2001]. Son métodos tradicionales y particularmente útiles para medir niveles bajos de contaminantes [Chen *et al.*, 2006], pero con la desventaja de que necesitan bastante tiempo: muestreo, transporte, desorción y preconcentración, separación cromatográfica, detección y transmisión de los datos [Badjagbo *et al.*, 2007] y no son válidos para dar una respuesta rápida en situaciones de emergencia. Por este motivo son también denominados “Métodos Discontinuos” [Fernandez, 2007]. Además, no proporcionan información sobre las variaciones de concentración temporal y espacial durante el muestreo [Badjagbo *et al.*, 2007]. No obstante, para investigaciones relacionadas con los efectos del benceno en la salud basados en una exposición acumulativa, que conciernen largos periodos de muestreos, es la estrategia de monitoreo idónea [Skov *et al.*, 2007].

### Técnicas de muestreo y preconcentración para la determinación de COV en aire

Para la determinación de COV en aire es necesario realizar un muestreo y posterior preconcentración de los analitos.

La técnica más utilizada consiste en muestrear en recipientes especiales para el aire, recogiendo los analitos en adsorbentes sólidos. Para ello se pueden utilizar varios tipos de recipientes aunque los más utilizados son las bolsas de plástico y los recipientes de acero inoxidable [Wang y Austin, 2006].

Debido a las bajas concentraciones a las que se encuentran los COV, no siempre es posible su detección directa con los detectores disponibles, y las muestras han de ser por tanto sometidas a procesos de muestreo con preconcentración antes del análisis.

A continuación, se citan las técnicas de preconcentración más comúnmente utilizadas:

i) Muestreo con canister: Los canister son botellas de acero inoxidable pasivadas, de tamaño habitualmente entre 6 y 15 L, cuyo interior está teflonado o electropulido. En ellos se introduce la totalidad del aire mediante vacío o presión [Fernández, 2007] y son especialmente utilizados en el muestreo de COV apolares y para el control de las concentraciones de los COV precursores de ozono en ambiente. La captación de muestras

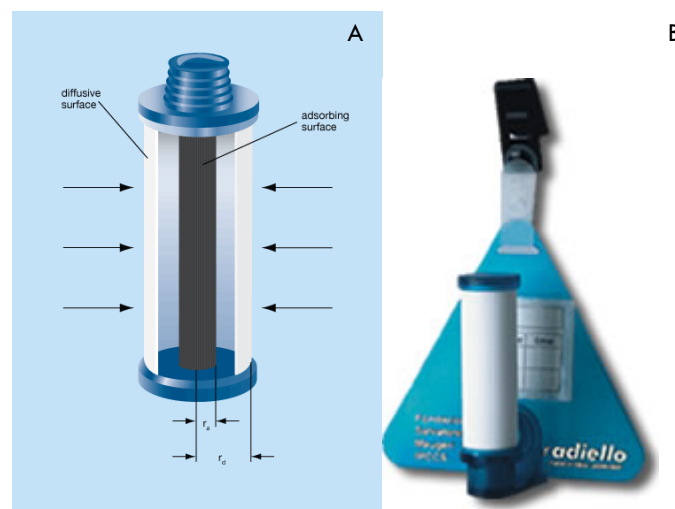


con canister presenta la ventaja de poder realizar el muestreo de forma desatendida y analizar varios canister conectados a un cromatógrafo de gases automático. Permite además tomar muestras en distintos lugares y realizar los análisis en un mismo cromatógrafo de gases, también permite realizar análisis duplicados de la misma muestra en distintos sistemas analíticos, como por ejemplo, la confirmación de la identificación de compuestos con espectrometría de masas. Sin embargo, aunque es un buen método de muestreo para COV apolares poco reactivos, como el propano y el butano [Skov *et al.*, 2001], es menos adecuado para compuestos de mayor peso molecular [EMAP, 1996] o compuestos polares, que se pueden perder o recuperar sólo en parte. Muchos autores indican la existencia de ciertas reacciones químicas y adsorción de gases y partículas en las paredes de los canister, sobre todo cuando se muestrea en atmósferas contaminadas, con lo que se limita su aplicabilidad. También son frecuentes problemas de condensación de agua en el canister cuando se toman muestras con humedad elevada. No obstante, los canisters son utilizados para el muestreo de benceno [Conner *et al.*, 1995; Dann y Wang, 1995].

ii) Captadores pasivos: La tecnología de captadores pasivos para la captación de contaminantes en el ámbito de la contaminación atmosférica general se ha puesto en práctica en las últimas décadas. Su fundamento se rige por la Ley de Fick que relaciona el flujo de un gas que difunde desde una región de alta concentración, con el tiempo de exposición y el área del captador, que está expuesto al contaminante. En el difusor pasivo existe una región donde se produce un gradiente de concentraciones desde el ambiente exterior hasta la parte interna, donde se encuentra el agente adsorbente, en cuya superficie se acepta que la concentración del analito es nula. Este gradiente de concentraciones producido es el mecanismo que mueve al contaminante por difusión a través del captador hasta el adsorbente. 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 [Skov *et al.*, 2001]. No obstante, se han desarrollado sistemas pasivos con muy cortos periodos de muestreos (de una hora a un día) principalmente para captar contaminantes orgánicos que pueden analizarse por desorción térmica seguida de cromatografía de gases. La configuración más habitual de los captadores pasivos utilizados para la captación de benceno se caracteriza por su simetría cilíndrica lo que también se conoce como captador radial (tubo Radiello) [Baeza, 2000]. Se trata de muestrear a través de las paredes y no desde un extremo abierto, como otros captadores pasivos, y por ello tienen caudales de muestreo más

elevados, del orden de 80 ml/min [Skov *et al.*, 2001] usando carbón activo como material absorbente [Cocheo *et al.*, 1996]. En este sentido, Pennequin-Cardinal *et al.* (2005) presentaron la validación de un Radiello empleando Carbograph® para la medida de BTX en aire ambiente, de acuerdo con la norma europea EN 13528-2, y obtuvieron una incertidumbre por debajo del límite establecido por la Directiva 2008/50/CE (25%). Asimismo, Buzica *et al.* (2008), demostraron la equivalencia de un Radiello con el método de referencia.

Los captadores pasivos de COV en aire ambiente emplean habitualmente adsorbentes sólidos para retener y concentrar los compuestos de interés [Baeza, 2000]. Entre los inconvenientes más importantes destaca la incertidumbre del caudal equivalente del sistema de muestreo y su valor relativamente bajo, lo que limita su utilización en zonas donde las concentraciones de COV sean bajas. Además, la resolución temporal es limitada (días/semanas) y la precisión global es inferior a otras técnicas de muestreo activo, con un volumen de muestra controlado [Pérez Juárez, 2012].



**Figura 10 - A) Captador pasivo. B) Radiello.**

**Fuente: Fuente: [Sigmaaldrich y Radiello].**

iii) Adsorción activa en cartuchos rellenos de adsorbentes sólidos: La adsorción activa sobre adsorbentes sólidos es una de las técnicas de muestreo integrado más utilizadas para la determinación de COV en aire ambiente, incluidos los hidrocarburos alifáticos, olefínicos, aromáticos y clorados. Consiste en bombear un volumen determinado de aire ambiente a través de un tubo relleno con un adsorbente sólido, Figura 11, de manera que se concentran selectivamente sobre el adsorbente los compuestos de interés presentes en el

aire ambiente. Se obtienen así valores de concentración que son promedios temporales, durante todo el período muestreo. Además, la adsorción activa sobre adsorbentes sólidos se emplea para preconcentrar la muestra. Diferentes materiales adsorbentes son utilizados con eficiencias distintas según el hidrocarburo a muestrear y la temperatura de desorción [Harper, 2000].



**Figura 11 - Cartuchos rellenos de adsorbentes sólidos.**

**Tipos de materiales adsorbentes:** Por lo general tanto el muestreo activo como pasivo pueden emplear el mismo material adsorbente y las mismas técnicas de desorción. A la hora de elegir un adsorbente se debe tener en cuenta la fuerza de las interacciones analito-adsorbente, tanto a la hora de retener el analito como de liberarlo, el coste y la facilidad del uso. El adsorbente ideal para preconcentrar COV también debe tener una alta capacidad de retención para los compuestos de interés, desorción completa de ellos a temperaturas moderadas, sin afinidad por posibles interferentes y ninguna retención de vapor de agua. Entre los adsorbentes disponibles comercialmente están los polímeros porosos como Tenax<sup>®</sup>, Chromosorb<sup>®</sup>, Porapak<sup>®</sup>, etc. Uno de los más utilizados para el muestreo de COV en aire es el Tenax<sup>®</sup> (óxidos de polifenilos) [Brown y Purnell, 1979] debido a la baja afinidad por el vapor de agua y su estabilidad (350 °C) dando lugar a un bajo sangrado durante la desorción térmica.

Una vez que están los compuestos retenidos en el adsorbente es necesaria una nueva etapa de desorción para poder introducir los analitos de interés en el sistema cromatográfico.

**Técnicas de desorción:** La desorción de los compuestos retenidos en el adsorbente se debe realizar de manera eficiente mediante extracción con disolventes o desorción térmica [Harper, 2000].

i) Extracción con disolventes: Consiste en una extracción sólido-líquido de modo que los compuestos retenidos pasan a un disolvente que los introduce en el equipo de análisis. Es la técnica más común en procesos de captación pasiva, y la mejor técnica para compuestos termolábiles. Presenta la limitación de pérdidas de muestra si la extracción no es completa y la posterior concentración del disolvente para conseguir un límite de detección aceptable.

ii) Desorción térmica: Es una técnica que permite extraer los compuestos volátiles de una matriz no volátil (o adsorbente) calentando la matriz/muestra con una corriente de gas inerte. Entre las ventajas de esta técnica está su rapidez y limpieza, la poca manipulación de la muestra y la posibilidad de concentrar los analitos si se acopla a un sistema criogénico, lo que permite alcanzar muy buenas sensibilidades. Entre sus desventajas se pueden mencionar la posibilidad de que tanto los analitos como los adsorbentes se puedan descomponer térmicamente y la imposibilidad de realizar varios análisis de la misma muestra, ya que una vez que ésta ha sido desorbida se pierde.

**Técnicas de análisis:** El elevado número y variedad de compuestos y los bajos niveles de concentración en los que se encuentran muchos de ellos complica mucho los análisis [Gómez *et al.*, 2004] y requiere instrumentos de alta sensibilidad y resolución [Alonso *et al.*, 1999].

A pesar de los recientes progresos en las técnicas espectroscópicas para análisis de COV, las técnicas más utilizadas para el análisis de benceno en aire ambiente, tras ser preconcentrado, se basan en la cromatografía de gases, cuyos fundamentos básicos han sido desarrollados en el Anexo I.

## 2. MÉTODOS ANALÍTICOS AUTOMÁTICOS EN EMPLAZAMIENTOS FIJOS PARA BENCENO

También se les puede denominar “métodos de Muestreo Continuo” [Fernandez, 2007], con los que se toman muestras de forma continua a lo largo del año. Este muestreo continuo puede ser *quasi* en tiempo real o en períodos de 24 horas o tiempos inferiores o superiores predefinidos.

## **Espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS, Differential Optical Absorption Spectroscopy)**

Es uno de los métodos más usados para la medida continua en tiempo real de COV en general, descrito por primera vez por Platt *et al.* (1979). Es un método lineal donde las medidas tienen lugar a lo largo de un camino óptico. Consiste en un emisor (lámpara de xenón) que envía un haz de radiación a un receptor. El haz contiene diferentes longitudes de onda que van desde el ultravioleta al visible [Platt and Perner, 1983]. Los diferentes compuestos orgánicos absorben radiación en longitudes de onda características a lo largo del camino óptico, generalmente abierto a la atmósfera. El receptor está conectado a un dispositivo (espectrofotómetro) que mide continuamente la intensidad de las diferentes longitudes de onda (250-290 nm para los COV) que le llegan después de atravesar el camino óptico citado. 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 radiación [Doval, 2009].

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]. Sin embargo, en estudios específicos de COV, donde se llevaron a cabo medidas paralelas con DOAS y cromatógrafos de gases no se pudo validar completamente dicho método. El límite de detección resultó ser relativamente alto ( $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [Brocco *et al.*, 1997] y las interferencias ópticas del oxígeno, ozono, tolueno y varios hidrocarburos fueron significativas [Axelsson *et al.*, 1995]. No obstante, los instrumentos DOAS han sido utilizados para la medida en continuo de BTX en aire urbano en Alemania por Volkamer *et al.*, (1998), en Korea por Lee *et al.*, (2005), en Italia por Brocco *et al.* (1997), en Grecia por Kourtidis *et al.* (2000), en los Estados Unidos por Trost (1997) y en Suiza por Axelsson *et al.* (1995).

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, la facilidad de instalación del sistema, los datos en tiempo real así como la no presencia de interferencias químicas. Las desventajas son el alto coste y los problemas con el ajuste en cero [Skov *et al.*, 2001].

### **Detección y medición de luz (LIDAR, Laser Imaging Detection and Ranging)**

Es un sistema con longitudes de onda sintonizables en dos rangos, entre 255 y 290 nm, donde se puede emplear para determinar SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y BTX; y entre 390 y 399 nm, para la determinación de NO<sub>2</sub>. En cualquiera de los dos rangos el equipo es capaz de determinar la presencia de aerosoles por extinción. En general, con esta técnica es posible medir concentraciones de varios constituyentes gaseosos de la atmósfera (ozono, aerosoles, vapor de agua, potasio, sodio, oxígeno y nitrógeno molecular, **benceno**, etc.). Se utiliza como emisor una radiación láser pulsada. El sistema de recepción de la señal retrodispersada se realiza mediante un telescopio, y la selección de las longitudes de onda mediante filtros de valores adecuados.

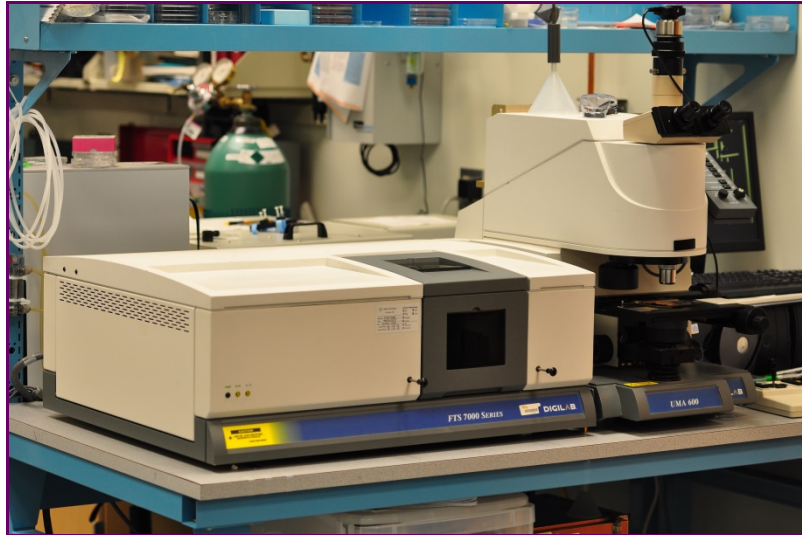
### **Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)**

Es una técnica que permite registrar la absorbancia de especies químicas en el espectro infrarrojo, Figura 12. La luz infrarroja es dirigida por un equipo capaz de diagnosticar las propiedades de las ondas estudiando la interferencia creada por su superposición y que posteriormente pasará por la muestra (o viceversa).

Un espejo móvil dentro del aparato cambia la distribución de luz infrarroja que pasa por el equipo. La señal directamente registrada, llamada interferograma, representa la luz de salida como una función de la posición de espejo. Un método matemático llamado transformada de Fourier permite obtener el espectro de la muestra [Hamm, P. *et al.*, 1998].

Una de las ventajas del FTIR es la llamada *ventaja de Fellgett* o *ventaja múltiple*, ya que la información en todas las frecuencias es recogida simultáneamente, mejorando tanto la proporción de señal-ruido como la velocidad.

Sin embargo, este método tiene un límite de detección muy elevado para poder medir concentraciones reales de benceno en aire ambiente [Jeffers *et al.*, 2004] y es más usado para determinar benceno a nivel de  $\mu\text{mol/mol}$  [Weisel, 2010]. El aumento del camino óptico permite reducir los límites de detección para sustancias con bandas de absorción no suficientemente intensas a concentraciones ambientales, pero incide negativamente en el tiempo de respuesta del equipo.



**Figura 12 - Espectrofotómetro FTIR. Fuente: [Georgia Institute of Technology].**

### **Espectrometría de masas con muestreo directo de aire (DS-MS, Direct Sampling-Mass Spectrometry)**

Según Butcher (2000) y Wise *et al.* (1997) es el método más ampliamente usado para el monitoreo de COV en aire ambiente. DS-MS consiste en la introducción de la muestra de aire directamente en el espectrómetro de masas sin ser necesaria una preparación o separación cromatográfica a priori [Wise *et al.*, 1997], permitiendo un análisis en tiempo real de los COV. La muestra se transfiere desde el ambiente a una cámara de vacío por acción de una bomba de aspiración. Una membrana sintética de silicona permite el paso de los COV dentro de la fuente de iones del espectrómetro de masas, discriminándolos frente a los principales componentes del aire. Han sido publicadas revisiones bibliográficas de los distintos enfoques desarrollados para el análisis de COV, mostrando las ventajas e inconvenientes de cada una de ellos [Kotihao, 1996; Wise *et al.*, 1997; Butcher, 2000].

Debido a su alta sensibilidad, selectividad y rapidez los sistemas de espectrometría de masas son excelentes candidatos para ser una instrumentación portátil. Tras muchos esfuerzos para minimizar su tamaño [Gao *et al.*, 2006], MKS Instruments Inc. y Griffin Analytical Technologies Inc. desarrollaron instrumentos portátiles de espectrometría de masas acoplada a trampas de iones y cromatografía de gases, respectivamente, pero casi ninguno se ha desarrollado en los últimos años con solo espectrometría de masas [Mulligan *et al.*, 2006].

**Espectrometría de masas con ionización química a baja presión (LPCI-MS, Low Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry),**

**Espectrometría de masas con ionización química a presión atmosférica (APCI-MS, Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry) y**

**Espectrometría de masas con reacciones de transferencia de protones (PTR-MS, Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer)**

La LPCI-MS fue desarrollada por Sciex, fabricante del conocido equipo de laboratorio TAGA LPCI-MS, para monitorear en tiempo real COV en aire ambiente. Varios son los estudios donde se muestran los distintos límites de detección, siendo el menor de ellos (entre 0.5-3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en función del COV) el descrito por Chen *et al.*, (2002). La aplicación de la APCI-MS fue descrita en 1973 [Scriabinc, 1973]. Más tarde, la casa comercial Sciex desarrolló un equipo portátil, pero con un límite de detección del orden de 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Por último, la PTR-MS ha sido también usada en estudios de campo de monitorización de COV atmosféricos como los BTX y la acetona obteniendo límites de detección muy aceptables, del orden de 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Una amplia y detallada información sobre estas tres técnicas y sus aplicaciones se puede encontrar en Badjagbo *et al.* (2007, 2009).

### **Cataluminiscencia (CTL)**

Un nuevo método basado en la cataluminiscencia cruzada generada en una superficie de nano-3TiO(2)-2BiVO(4) fue propuesto a finales de 2014 para la determinación de benceno y formaldehído en aire [Zhou *et al.*, 2014]. Sin embargo, se desestima para calidad de aire dado que el límite de detección encontrado para el benceno fue de 0.12  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

A continuación se muestra en la Tabla 1 un cuadro-resumen aclaratorio con las técnicas más importantes ya citadas, su resolución temporal, límite de detección y las ventajas e inconvenientes de cada una.



**Tabla 1– Resumen de los métodos de medida más utilizados para la determinación de benceno en aire [Skov et al., 2001; Badjagbo et al., 2007].**

<b>Métodos</b>	<b>Resolución temporal</b>	<b>Límite de detección (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Flujo de la muestra<sup>(1)</sup> (ml/min)</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Equipo de GC estándar</b>	0.5-1 h	0.10	10-30	-Alta resolución temporal. -Datos en tiempo real -Análisis simultáneo de hidrocarburos C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> .	-Coste elevado del equipo. -Necesita control de la temperatura circundante. -Necesita gas portador.
<b>Canister con desorción térmica-GC</b>	Muestreo puntual	0.30	Muestreo puntual (5L)	-No necesita electricidad. -Análisis puede hacerse en un GC estándar sin altos costes (mismos comentarios que para GC estándar).	-Solo muestreos puntuales (medidas discontinuas). -Dificultades para su limpieza.
<b>Muestreo difusivo con desorción térmica-GC</b>	1-4 semanas	0.50	≈1	-No necesita electricidad. -Es posible un largo tiempo de muestreo. -Análisis puede hacerse en un GC estándar sin altos costes (mismos comentarios que para GC estándar).	-Largo tiempo de análisis. -Sistema de desorción térmica de alto coste.
<b>Muestreo difusivo y extracción con disolvente-GC</b>	1-4 semanas	0.50	≈1 <sup>(2)</sup>	-No necesita electricidad. -Es posible un largo tiempo de muestreo. -Análisis puede hacerse en un GC estándar sin altos costes (mismos comentarios que para GC estándar).	-Largo tiempo de análisis. -Se emplean disolventes tóxicos.
<b>Muestreo por aspiración en tubos y desorción térmica-GC</b>	15 min-24 h	0.14-4.00	50-150	-Bajo coste. -Numerosos sitios de muestreo con un solo GC. -Trabajo con especies tóxicas minimizado. -Resolución temporal flexible. -Análisis puede hacerse en un GC estándar sin altos costes (mismos comentarios que para GC estándar). -Método de referencia para la medida de benceno <sup>(3)</sup> .	-Sistema de desorción térmica de alto coste. -Demanda de trabajo exigente.
<b>Muestreo por aspiración en tubos y extracción con disolvente-GC</b>	3-24 h	0.14-4.00	50-750	-Bajo coste. -Numerosos sitios de muestreo con un solo cromatógrafo. -Resolución temporal flexible. -Análisis puede hacerse en un GC estándar sin altos costes (mismos comentarios que para GC estándar). -Método de referencia para la medida de benceno <sup>(3)</sup> .	-Se emplean disolventes tóxicos. -Demanda de trabajo exigente.

Métodos	Resolución temporal	Límite de detección ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Flujo de la muestra <sup>1</sup> (ml/min)	Ventajas	Desventajas
<b>Analizadores automáticos de BTX</b>	15-30 min	0.16	10-30	-Flexible resolución temporal. -Datos en tiempo real. -Análisis simultáneo de hidrocarburos C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> . -Referencias bibliográficas sobre validación de datos. -Método de referencia para la medida de benceno <sup>(3)</sup> .	-Coste elevado. -Necesidad de control de temperatura circundante en un estrecho margen. -Necesidad de gas portador en continuo.
<b>DOAS</b>	30 s	1.00	No aplicable <sup>(4)</sup>	-Alta resolución temporal. -Datos en tiempo real. -No interferentes químicos. -Medidas multicomponentes.	-Coste elevado. -Problemas con el ajuste del cero. -Interferencias ópticas con ozono, tolueno, etc.
<b>LPCI-MS</b>	5 s	2.00		-Simple, robusto, seguro. -Relativamente libre de mantenimiento. -Límite de detección bajo. -Datos en tiempo real.	-Coste elevado. -Presencia de dilución de iones reactivos H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> por caída de presión y por mezcla con iones primarios.
<b>APCI-MS</b>	<5 s	38.30		-Muy alta eficiencia de ionización. -Selectivo. -Muy alta sensibilidad para algunos COV. -Datos en tiempo real.	-Formación de agrupaciones de agua. -No válido para medidas de BTX a bajos niveles. -Coste elevado.
<b>PTR-MS</b>	1 s	0.30		-Límite de detección bajo. -Control sobre la ionización. -Datos en tiempo real.	-La presión en el tubo del flujo de muestra y el tiempo de reacción de los iones H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> están limitados por un campo eléctrico.

<sup>(1)</sup>  $\phi$  tasa de absorción.

<sup>(2)</sup> Radiello tiene un flujo de 80 ml/min [Cocheo et al., 1996].

<sup>(3)</sup> Real Decreto 102/2011].

<sup>(4)</sup> Medidas realizadas en camino abierto.



## **ANEXO III**

## GENERALIDADES SOBRE EL DISEÑO DE SISTEMAS DE ATMÓSFERAS CONTROLADAS

### 1. Introducción

Los sistemas de generación de aire con concentraciones conocidas de especies químicas (tóxicas, ecotóxicas, corrosivas, protectoras...), denominadas generalmente **sistemas de atmósferas controladas**, surgen como consecuencia de la necesidad de investigar en los ámbitos de la toxicología cómo evaluar los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud [Dillon *et al.*, 1998; Green *et al.*, 2008], estudiar los mecanismos de las reacciones químicas y fotoquímicas en la atmósfera [Frankcombe *et al.*, 2007; Weitkamp *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2007], evaluar la incidencia de compuestos gaseosos sobre materiales [Tran *et al.*, 2003; Reid *et al.*, 2007], o para realizar estudios de contaminación en ambientes interiores [Colombo *et al.*, 1990; Guo *et al.*, 2004; Katsumata *et al.*, 2008]. Pero como aplicación primaria, este tipo de cámaras es indispensable para el desarrollo de nuevos equipos de medida [Chung *et al.*, 1999; Gonzalez-Flesca *et al.*, 2005] y para disponer de patrones que permitan contrastar la calidad de los instrumentos utilizados en emisión e inmisión, recalibrarlos o verificarlos. Lo que se comenta a continuación hace referencia a esta última explicación.

En general, no existe ningún método generalizado de diseño 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, probablemente debe ser modificado si se pretende utilizar para otro [Díe, 1978]. La generación de una determinada atmósfera patrón requiere el conocimiento de la exactitud y precisión de la concentración del/de los contaminante/s, y la composición y el volumen o caudal de gas matriz necesario para cada experiencia, lo que condiciona los sistemas más apropiados para dicha finalidad [Goyanes, 1978]. Algunos de los métodos más utilizados en la preparación de mezclas de gases de concentración conocida fueron recopilados por Nelson (1976).

Pérez Ballesta *et al.* (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:

i) Tener capacidad para generar concentraciones típicas ambientales (del orden de pocas partes por mil millones –nmol/mol-), así como permitir la variabilidad en las concentraciones generadas.

ii) Poder generar atmósferas multicomponentes.

iii) Disponer de trazabilidad másica, volumétrica, de temperatura y presión.

iv) Mantener concentraciones constantes en periodos de tiempo relativamente elevados.

v) Conseguir la estabilización en cortos periodos de tiempo (1 hora como máximo).

vi) Permitir el control de la humedad y la temperatura, así como, la selección de la velocidad de viento, en su caso.

## 2. Clasificación de los sistemas de atmósferas controladas

Según el tipo de analito a diluir, los sistemas de atmósferas controladas se pueden clasificar en sistemas que utilicen como analitos **gases o vapores**, o que diluyan **materia particulada**. El primer caso es del que se ocupa el presente proyecto y por lo tanto se describirá con mayor detalle.

Las cámaras o instalaciones de atmósferas controladas para componentes gaseosos se pueden clasificar en sistemas **estáticos y dinámicos**.

Los **sistemas estáticos** consisten en un recipiente de volumen conocido en el que se introduce el diluyente “cero” 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 relativamente pequeños, como por ejemplo para la calibración de equipos y en la preparación de patrones gaseosos para ciertas técnicas analíticas como cromatografía, espectrometría de masas o espectrofotometría infrarroja [Nelson, 1971].

En la elección del recipiente hay dos factores críticos: el tamaño, que depende del volumen de gas contaminado requerido, y los materiales de construcción cuya selección es fundamental para evitar los efectos de interacción con el contaminante. Un material rígido permite preparar atmósferas patrón a presiones superiores posibilitando mayor disponibilidad de producto. Este es el caso de las botellas de gases a presión, muy utilizadas como referencias para calibraciones directas o para diluirlas en sistemas

dinámicos. Los sistemas estáticos en cámaras no rígidas se utilizan a veces como sistemas de toma de muestra, pero no se aconseja por la incertidumbre asociada a la determinación del volumen de la cámara. Además, en ocasiones, estos materiales no rígidos pueden ser semipermeables y, en consecuencia, el contaminante puede difundir a través de ellos y dar lugar a una posible adsorción del gas en las paredes de la cámara, lo que haría disminuir la concentración del analito (contaminante) en el gas matriz. Por todo lo anterior, se trata de sistemas poco utilizados [Nelson, 1971].

Los **sistemas dinámicos** de atmósferas controladas están diseñados para mantener una disponibilidad continuada de gas contaminado, permitiendo de este modo, si la concentración es estable, tomas de muestras continuas o periódicas. Esta técnica presenta 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. Son especialmente útiles cuando se trabaja con gases reactivos a bajas concentraciones en donde las pérdidas del analito pueden ser, proporcionalmente, muy altas. Sin embargo, el coste y mayor complejidad de estos sistemas suponen, a veces, un inconveniente. Los métodos dinámicos tienen una mayor aplicabilidad con respecto a los sistemas estáticos, siendo especialmente útiles en los siguientes casos [Nelson, 1971]:

- i. En procesos donde se puedan producir lentamente otros compuestos que interfieran en los objetivos de la investigación.
- ii. En estudios de toxicología, donde se necesita mantener o variar de forma controlada la concentración.
- iii. En investigaciones sobre inhalación y olores en aire donde el oxígeno y el gas de interés son consumidos formándose dióxido de carbono y vapor de agua, siendo preciso eliminarlos continuamente.
- iv. Para disponer de mezclas patrón las cuales pueden ser suministradas continuamente para mantener las concentraciones deseadas en estudios catalíticos y cinéticos en fase gas, sistemas de adsorción y absorción, experimentos de irradiación de gases o como patrones

analíticos. Dentro de este tipo de aplicación se pueden desarrollar otras más específicas [Huertas Ríos, 2005]:

- Para el desarrollo de nuevos equipos de captación y análisis de sustancias en general o contaminantes en particular.
- Estudios comparativos de métodos de muestreo/medición para evaluar su idoneidad.
- Estudios de sensibilidad cruzada para los sensores de los monitores de lectura directa.
- Ensayos de capacidad de adsorción de sólidos adsorbentes.
- Calibración de los sensores de monitores de lectura directa.

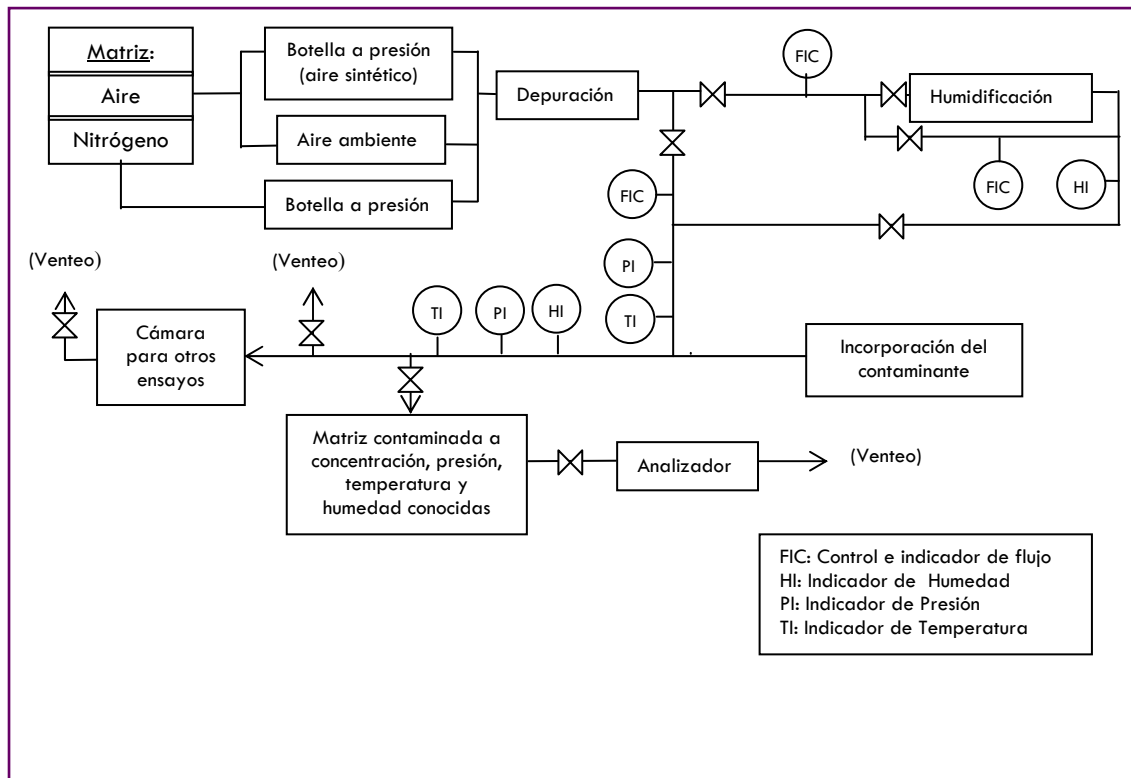
En esta última aplicación es en la que se engloba el presente Trabajo, relativo al Ensayo de Aprobación de Tipo para analizadores de benceno, en la cual se hace necesaria la utilización de un sistema dinámico de atmósferas controladas para la generación de mezclas de dicho compuesto en distintas condiciones.

### **3. Componentes básicos de los sistemas dinámicos de atmósferas controladas**

Se indica de forma general qué aspectos o componentes claves debe tener un sistema dinámico para emplearse en ensayos de aprobación de tipo. En el Capítulo IV se describe en detalle la instalación utilizada en este Trabajo. En líneas generales, el fundamento del sistema de generación de atmósferas controladas de gases y vapores se basa en la adición/dosificación constante de un contaminante puro o diluído, ya sea en estado gaseoso o líquido o en dos fases, en el seno de una corriente dinámica de un gas que actúa como portador [Huertas Ríos, 2005].

En la Figura 13 se citan las etapas básicas de una instalación dinámica de atmósferas controladas.





**Figura 13 - Elementos básicos de una instalación de atmósferas controladas.**

Con un sistema dinámico de atmósferas controladas se pretende conseguir, fundamentalmente, caudales de gas –aire cero o nitrógeno, generalmente- con concentraciones conocidas de los contaminantes de interés en determinadas condiciones de temperatura, presión, humedad y velocidad. Para ello hay que incorporar al gas de dilución caudales conocidos de las especies y establecer sistemas fiables de control de todas las variables que influyen en el proceso. Un aspecto técnico a considerar en el diseño de una instalación de este tipo son los materiales de construcción de las cámaras, que deben ser inertes, de manera que su capacidad de interacción –adsorción o reacción- con los contaminantes utilizados sea nula o irrelevante [Nelson, 1971]. Además, tanto en los sistemas estáticos como en los dinámicos es fundamental disponer de un sistema adecuado de evacuación de gases

Como gas matriz es muy común utilizar aire ambiente, por lo que en este caso debe emplearse un compresor que proporcione la presión suficiente para los requerimientos de caudal.

### Depuración o purificación del gas matriz

Una etapa previa fundamental es la **depuración** del gas matriz para eliminar las impurezas contaminantes y evitar así posibles interacciones entre las sustancias presentes en el mismo y las añadidas. Este gas depurado se conoce como “matriz cero” o “gas 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  $\mu\text{mol/mol}$  y debe tenerse en cuenta que este valor de concentración es superior a los valores límite de contaminantes gaseosos o vaporizados en calidad de aire y, en algunos casos, en emisión. Los componentes más comunes presentes en el aire ambiente que deben ser eliminados son vapor de agua, gases ácidos, como los óxidos de carbono, de azufre y de 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. En estas botellas, además de las transformaciones que se pueden dar a lo largo del tiempo, también puede producirse el fenómeno de la estratificación, formándose zonas de distinta composición, debidas a las diferencias de los pesos moleculares de los distintos compuestos.

El vapor de agua se puede eliminar de forma muy eficaz mediante sistemas 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 al.*, 1977], la cal sodada [Nelson, 1976] y carbones activos especiales con aditivos selectivos. La mayoría de estos adsorbentes deben ser periódicamente secados en estufa durante varias horas para eliminar la humedad que puedan contener pues podrían producir el efecto contrario, esto es, la humidificación del aire o nitrógeno secados previamente.

Los compuestos orgánicos volátiles se retienen, en su mayor parte, mediante carbón activo [Baeza, 2000; Bansode *et al.*, 2003; Srivastava, 2004]. Los materiales de partida y el proceso utilizado para la obtención de este adsorbente determinan la

mayor o menor eficacia de retención. También se utilizan sistemas catalíticos de oxidación (produciendo CO<sub>2</sub> que debe ser posteriormente eliminado).

#### 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 politetrafluoroetileno (teflón) y el acero inoxidable.

#### Humidificación

El vapor de agua es un componente siempre presente en el aire ambiente, pero su concentración es variable y depende de la temperatura, cercanía a grandes masas de agua, tipo de suelo, etc. Además, es una especie que puede reaccionar con otros compuestos atmosféricos. Por lo tanto, es un factor a tener en cuenta a la hora de calibrar y evaluar un equipo, y para cualquier ensayo relacionado con resistencia de materiales, corrosión, etc.

Para incorporar el vapor de agua al gas matriz se utilizan diversos métodos (borboteo, evaporación o incorporación directa). En este Trabajo se utiliza un recipiente de pared mojada. Las variables que regulan la humedad de salida son la temperatura del agua y del aire y el caudal de éste último que entra en el recipiente citado.

#### Controladores e indicadores de caudal, presión, temperatura y humedad

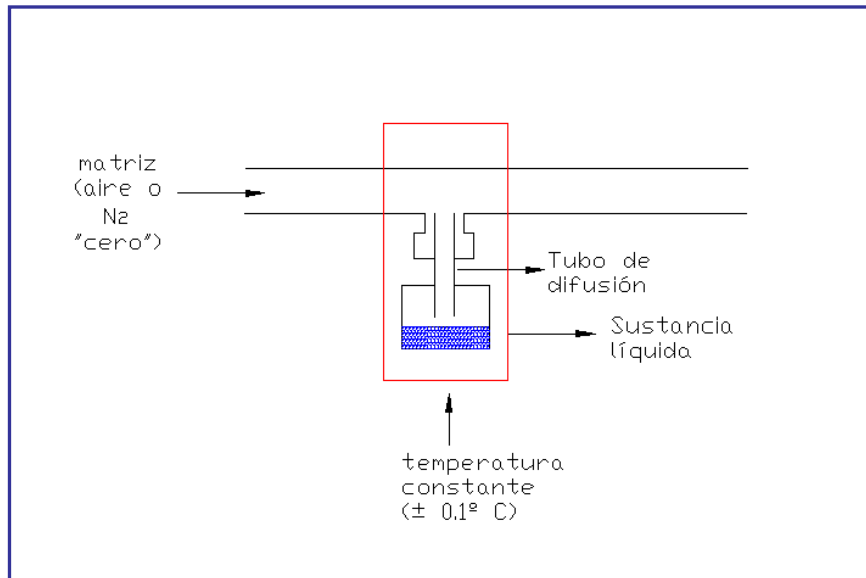
Como se comentó con anterioridad, el éxito de un sistema de atmósferas controladas, donde las concentraciones de especies a estudiar pueden ser de orden de partes por billón, reside en el control de las variables que puedan influir sobre el sistema. Así, los caudales de gas portador y de contaminante, sea cual fuese el método de incorporación, han de ser monitorizados y conocerse con una precisión aceptable para la prueba. La presión y la temperatura pueden afectar a las mediciones de contaminantes, por lo que se requiere un sistema fiable de control, así como un aislamiento adecuado de la cámara.

## Sistemas de incorporación de contaminantes

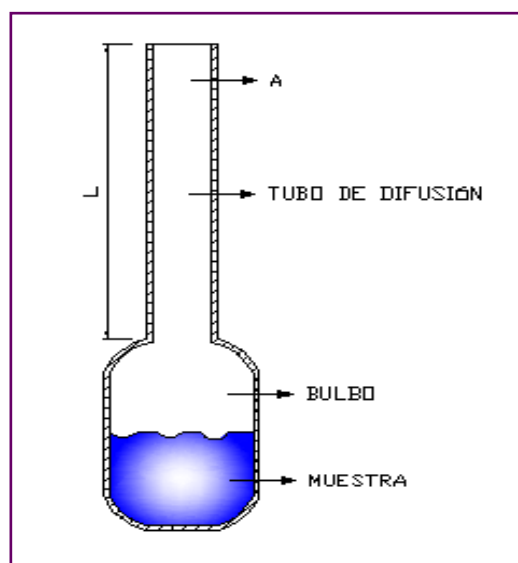
En cuanto a los sistemas de incorporación de contaminantes se debe distinguir, en primer lugar, entre compuestos líquidos y gaseosos. Si se trata de sustancias líquidas vaporizables, se utilizan principalmente sistemas de evaporación-difusión y de inyección. En el caso de contaminantes gaseosos o líquidos de bajo punto de ebullición, los métodos más utilizados son los de permeación y los de dilución del compuesto gaseoso puro o previamente diluido.

### Sistemas de incorporación de contaminantes líquidos

La **vaporización-difusión** consiste en el mantenimiento a temperatura constante ( $\pm 0.1$  °C) de un pequeño recipiente que contiene el líquido y que dispone de un tubo capilar o una membrana semipermeable que debe tener un cociente diámetro/longitud inferior a 0.3 [Nelson, 1976] –Figuras 14 y 15-. Dicho tubo se conecta a la línea por donde circula la matriz y a través de él difunde el vapor a caudal constante, siempre que las condiciones de presión y temperatura de todo el sistema también lo sean. El procedimiento se basa en la primera ley de Fick de la difusión, por lo que el flujo de contaminante podría 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 y de gran precisión y exactitud, pero tiene poca flexibilidad ya que las variaciones de presión o temperatura del gas matriz modifican la difusión y, por consiguiente, la concentración. Mezclas complejas a bajas concentraciones no han podido ser generadas a partir de este método [Jaouen *et al.*, 1995]. Recientemente ha sido empleado en la generación de mezclas de formaldehído en nitrógeno a partir de la conversión térmica de vapores de trioxano procedentes de pellets contenidos en un tubo de difusión [Brewer *et al.*, 2013]



**Figura 14 - Técnica de vaporización-difusión.**



**Figura 15 - Tubo de difusión.**

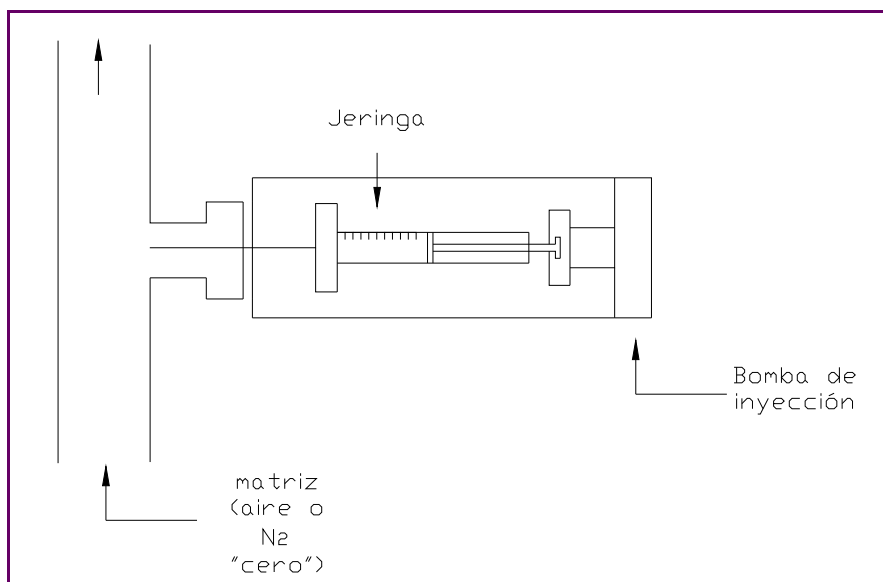
El procedimiento de **inyección** consiste en incorporar un líquido volátil en la línea de "matriz cero" mediante una jeringa calibrada, utilizando para ello una bomba especial que empuja el émbolo de la jeringa a velocidad controlada, que puede variarse dentro de una amplia gama de valores, Figura 16 (por ejemplo, se dispone de bombas que permiten inyectar la muestra contenida en una jeringa con un émbolo de 5 cm de longitud en tiempos que varían desde 1 minuto y 24 horas). Mediante jeringas

con distintas capacidades, distintas velocidades de empuje y diferentes caudales de aire puede obtenerse una amplia gama de concentraciones finales.

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.

La estabilidad de empuje del sistema mecánico es clave para obtener caudales con concentraciones uniformes. Téngase en cuenta que la transmisión al émbolo de empuje se realiza mediante engranajes que deben actuar sin discontinuidad, sobre todo cuando las tomas de muestras tienen corta duración, como ocurre en este Trabajo.

Rosenberg *et al.* (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%.

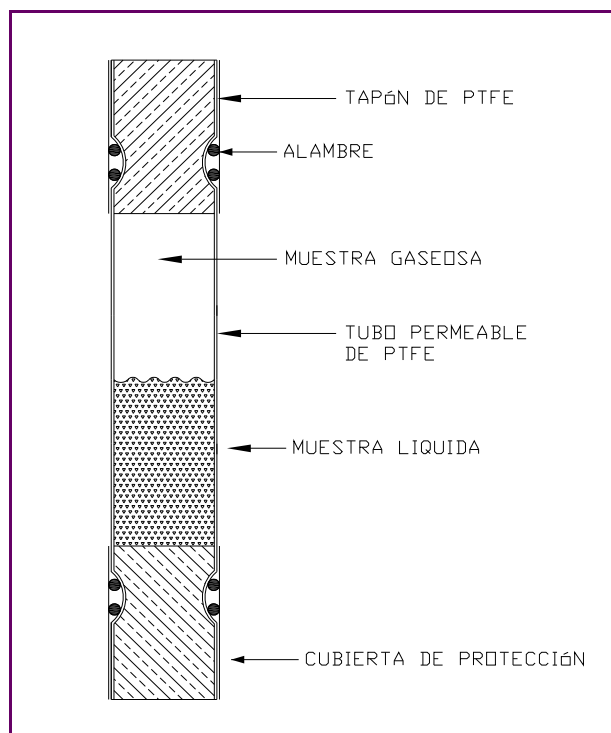


**Figura 16 - Sistema de inyección.**

### Sistemas de incorporación de contaminantes gaseosos y líquidos de bajo punto de ebullición

Los **sistemas de permeación** 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, Figura 17, se introduce en la línea de alimentación de la matriz a la cámara de ensayo, manteniéndolo a temperatura constante (siempre superior a la ambiental). En estas condiciones se consigue un flujo de permeación estable, determinándose el caudal por pesadas periódicas. Es un método muy exacto y preciso, pero necesita temperaturas de operación muy estables ( $\pm 0.1$  °C) y, en general, los tiempos de estabilización son elevados, 24 horas o más. Dada la complejidad de preparación de los tubos, se suelen adquirir de fabricantes especializados.

Este sistema fue desarrollado por primera vez por O’Keeffe y Ortman en 1966 y se ha ido perfeccionando con el tiempo [Lindquist *et al.*, 1972; O’Keeffe, 1977]. También se ha descrito la preparación de tubos de permeación rellenables [Teckentrup *et al.*, 1978]. 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, (2000).



**Figura 17 - Tubo de permeación.**

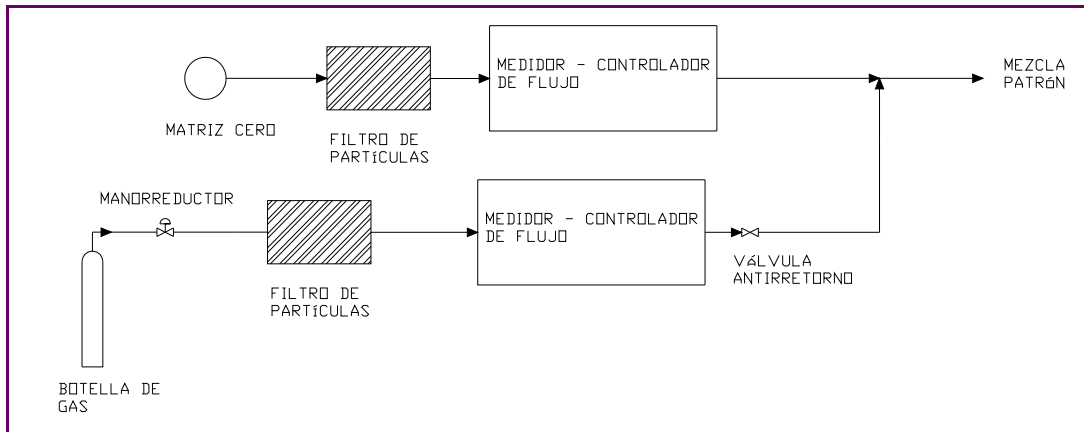
Por último, el **sistema de dilución** parte de sustancias gaseosas puras o diluidas (a concentración conocida) mantenidas en **botellas a presión**, dotadas de manorreductor y válvula de regulación o controlador de caudal que posibilita obtener caudales constantes que se mezclan con caudales conocidos 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 y utilizar splits, lo que complica la instalación y añade tanta más incertidumbre en las concentraciones finales cuanto mayor sea el número y el nivel de las diluciones necesarias.

Los requerimientos de calidad actuales hacen necesario que las botellas estén certificadas y sean trazables a patrones primarios. No obstante, estas certificaciones llevan asociadas un periodo de validez y conviene verificar periódicamente la concentración presente de analito, ya que podría variar debido a posibles reacciones, fenómenos de adsorción de determinados compuestos sobre la pared o elementos internos de la botella, así como sufrir estratificaciones derivadas de las diferentes densidades de los componentes gaseosos. 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 al.*, 2004].

En la Figura 18 se esquematizan los componentes básicos para obtener una mezcla patrón por el método de dilución.



**Figura 18 - Esquema básico de un sistema de dilución.**

En las revisiones bibliográficas realizadas por Nelson (1976), Barratt (1981), Namiesnik (1984) y Naganowska-Nowak (2005) sobre la materia tratada en este apartado se puede encontrar más información relacionada con las diversas técnicas y configuraciones experimentales para la generación de atmósferas patrón. 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].



**ANEXO IV**

## CERTIFICADO DE APROBACIÓN DE TIPO DE LOS ANALIZADORES ENSAYADOS



### Contents:

0	Schedular abstract of the test results.....	6
1	Introduction.....	7
2	Basis of the evaluation.....	8
3	Operating mode of the gas chromatograph.....	10
4	Test programme.....	14
4.1	Laboratory tests.....	14
4.2	Field test.....	15
5	Reference measuring method.....	18
6	Test results.....	19
6.1	Lack of fit.....	19
6.2	Short term drift.....	23
6.3	Repeatability.....	25
6.4	Detection limit.....	27
6.5	Dependance on surrounding air temperature.....	30
6.6	Dependence on voltage.....	32
6.7	Interference.....	34
6.8	Carry-over (memory effect).....	43
6.9	Long term drift.....	44
6.10	Maintenance interval.....	47
6.11	Availability.....	48
6.12	Reproducibility standard deviation under field conditions.....	50
6.13	Total uncertainty according to paragraph 8.7 of DIN EN 14662-3 [3].....	52
7	Bibliography.....	54

# UMEG

## 0 Scheduler abstract of the test results

**Table 0.1:** Performance characteristics determined in laboratory tests

Paragraph of the standard	Performance characteristics	Symbol	Performance criterion	Result	Paragraph of the test report
8.5.3	Lack of fit, largest residual	$X_L$	$< \pm 5 \%$	GC 1545: 0,51 % GC 1561: 1,09 %	6.1
8.5.5	Repeatability at zero concentration	$r_{(0,0)}$	$< \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$	GC 1545: 0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 1561: 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.3
8.5.5	Repeatability at limit value	$r_{(L,V)}$	$< \pm 5 \%$	GC 1545: 0,23 % GC 1561: 0,76 %	6.3
8.5.9.1	Influence of the interference from ozone at span value	$b_{O_3}$	$< \pm 5 \%$	GC 1545: 0,03 % GC 1561: 0,26 %	6.7.1
8.5.9.3	Influence of the interference from sum of possible interfering organic compounds at span value (Concentration of tetrachloromethane $< 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )**	$b_{org}$	$< \pm 5 \%$	GC 1545: 2,5 % GC 1561: 3,8 %	6.7.3
8.5.9.2	Influence of the interference from relative humidity at limit value	$b_h$	$< \pm 4 \%$	GC 1545: 0,13 % GC 1561: 0,42 %	6.7.2
8.5.7	Sensitivity coefficient for the influence of surrounding temperature at span value	$b_{T_s}$	$< \pm 0,2 \%/K$	GC 1545: 0,14 %/K GC 1561: 0,08 %/K	6.5
8.5.8	Sensitivity coefficient for the influence of voltage at span value	$b_V$	$< \pm 0,2 \%/V$	GC 1545: $< 0,01 \%/V$ GC 1561: $< 0,01 \%/V$	6.6
8.5.4	Short term drift at span value (24 h)	$d_{24h}$	$< \pm 5 \%$	GC 1545: 0,65 % GC 1561: 1,04 %	6.2
8.5.10	Carry-over (memory effect)	Y	$< 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *	GC 1545: 0,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ GC 1561: 0,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.8

\*: 10 % of the limit value for the first analysis after the response time

\*\* : Both gaschromatographs have an interference  $> 5 \%$  to tetrachloromethane at interferent concentrations  $> 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (see paragraph 6.7.3)

**Table 0.2:** Performance characteristics determined in field tests

Paragraph of the standard	Performance characteristics	Symbol	Performance criterion	Result	Paragraph of the test report
8.6.8	Reproducibility standard deviation	$s_{rel}$	$< \pm 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.12
8.6.5	Long term drift at span value (14 d)	$d_{14d}$	$< \pm 10 \%$	GC 1545: 4,76 % GC 1561: 4,29 %	6.9
8.6.6	Maintenance interval		$> 14 \text{ d}$	28 d	6.10
8.6.7	Availability	$A_s$	$> 90 \%$	GC 1545: 99,8 % GC 1561: 96,6 %	6.11

## **ANEXO V**

## EVALUACIÓN PARA DETERMINAR UNA MEDIDA INDIVIDUAL INDEPENDIENTE

El objetivo de los Ensayos de Aprobación de Tipo, y también de parte de este Trabajo, para los analizadores de contaminantes en aire es verificar si cumplen los requisitos de la Norma con las características y tiempos de las etapas de análisis preconfigurados por los fabricantes. Por ello, esta cuestión se ha extraído del texto principal de la Tesis y se ha recogido en un anexo, dado que son ensayos que pueden modificar los tiempos preconfigurados por los fabricantes y no forman parte de los objetivos de este Trabajo.

### PRUEBAS DE LABORATORIO:

1.- En primer lugar, se debe comprobar la **calidad del aire “cero”** utilizado para preparar las muestras patrón. Para ello se recomienda la realización de medidas cromatográficas con dicha matriz, estableciendo tiempos de las etapas 3 y 4 suficientemente amplios para **verificar la ausencia de componentes** o, al menos, si los hubiera (por no poder eliminarlos con los depuradores disponibles), que salieran en su ciclo de medida, evitándose así su presencia diferida en **posteriores ciclos de medida**, lo que podría ocasionar interferencias continuadas o esporádicas.

2.- De forma similar a lo anterior, se debe **comprobar la ausencia de impurezas en los gases patrón no certificadas por los fabricantes de los mismos** (como se ha comentado antes, en este caso se han utilizado botellas a presión de benceno y mezclas de los COV empleadas en la prueba de interferentes del benceno, en todos los casos diluidas en nitrógeno). Antes de efectuar cualquier prueba de laboratorio en condiciones controladas, donde se utilice alguno de las gases anteriores, **debe conocerse los periodos mínimos de las etapas críticas de las medidas, de manera que se asegure que todos los componentes (certificados o no) salen en su respectivo ciclo** y, por otro lado, ningún componente no certificado debe ser interferente de los analitos de interés. Para ello se recomienda proceder de la forma siguiente:

Respetar los periodos de las etapas 1 y 2 del ciclo de medida recomendados por el fabricante y aumentar significativamente los periodos de las etapas 3 y 4. Hecho esto, efectuar una medida utilizando la mezcla a ensayar. El cromatograma obtenido debe incluir todos los picos de los componentes certificados por el fabricante de la

botella a presión utilizada. Si no fuera así, de manera que el número de picos detectados fuera inferior al de los componentes certificados, implicaría que o bien se producen fenómenos de interferencias (hay solapamientos de picos) o el periodo 3 es insuficiente y no se ha completado la salida de los componentes de la columna. Antes de proseguir se debe investigar y resolver este problema, asegurando la salida de todos los componentes en su respectivo ciclo. Si, por el contrario, el número de picos cromatográficos es superior al de los componentes certificados por el fabricante de la botella, significaría que está contaminada por otras sustancias, por lo que no debería utilizarse o evaluar el riesgo de su utilización (¿interferentes?). Una vez resueltos los problemas anteriores, y para comprobar si la planificación es correcta, se recomienda que se efectúen dos medidas consecutivas: la primera con la mezcla patrón de interés y cuando el analizador termine la toma de muestra de aire (etapa 1) detener la corriente patrón (o desviarla de la línea de toma de muestra) y cambiarla por “aire cero”.

El segundo cromatograma (correspondiente al “aire cero”) debe ser igual al obtenido en la prueba del punto 1. Si no lo fuera, significaría que se detectan componentes de la medición anterior, lo que podría ser una fuente de error cuando se efectúen mediciones consecutivas. Estimamos que este comportamiento es debido a que los tiempos de las etapas 3 y/o 4 han sido insuficientes.

#### PRUEBAS EN CAMPO:

En este caso el problema tiene una dificultad añadida, dado que no se conoce, ni cualitativa ni cuantitativamente, los componentes que puede haber en el aire ambiente, que, a su vez, varían a lo largo del tiempo. La determinación de los tiempos de las etapas de los ciclos (fundamentalmente las que corresponden a las etapas 3 y 4) y, por consiguiente, los resultados de las medidas siempre estarán afectados de las evidentes incertidumbres. No obstante se puede estimar la “independencia” de las medidas, llevando a cabo las siguientes actuaciones:

1. Aumentar los periodos de las etapas 3 y 4 hasta los límites máximos recomendados por el fabricante. Preparar la toma de muestras de manera que el cromatógrafo pueda aspirar bien aire ambiente o aire “cero”.
2. Una vez estabilizado el cromatógrafo, realizando varias medidas (n) de aire ambiente, cambiar la línea de toma de muestra e introducir en el cromatógrafo aire



zero (esta operación de cambio debe hacerse cuando acabe la aspiración de aire ambiente correspondiente a la etapa 1 del ciclo “n”). Así, la medida de aire “zero” es la correspondiente a  $n+1$ .

3. Evaluar los cromatogramas de las  $n+1$  medidas realizadas, determinando:

3.1. El pico de mayor tiempo de retención de todos los detectados en las  $n$  primeras medidas. Conviene que el último pico tenga un tiempo de retención bastante inferior al tiempo establecido en la etapa 3, lo cual implicaría que, probablemente, todos los componentes captados han salido de la columna cromatográfica. El periodo de la etapa 3 debe ser ligeramente superior al mayor tiempo de retención encontrado.

3.2. El cromatograma  $n+$  debe ser plano (limpio), lo cual implicaría que todos los componentes han salido en su respectivo ciclo de captación. Si sucede esto el tiempo de la etapa 4 puede ser el menor indicado por el fabricante. Por el contrario, si el cromatograma detecta algún pico debe incrementarse el periodo de de la etapa 3. No obstante este último caso no es probable si se verifica lo comentado en el apartado anterior (3.1).



**ANEXO VI**

## ANEXO VI LECTURAS DE BENCENO EN AIRE AMBIENTE EN EL ENSAYO DE CAMPO

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
10/08/2011 10:00	0.03	0.40
10/08/2011 11:00	0.00	0.40
10/08/2011 12:00	0.00	0.40
10/08/2011 13:00	0.03	0.40
10/08/2011 14:00	0.00	0.40
10/08/2011 15:00	0.00	0.40
10/08/2011 16:00	0.23	0.40
10/08/2011 17:00	0.20	0.40
10/08/2011 18:00	0.00	0.40
10/08/2011 19:00	0.00	0.40
10/08/2011 20:00	0.00	0.40
10/08/2011 21:00	0.03	0.40
10/08/2011 22:00	0.03	0.40
10/08/2011 23:00	0.03	0.40
11/08/2011 00:00	0.03	0.40
11/08/2011 01:00	0.00	0.40
11/08/2011 02:00	0.03	0.40
11/08/2011 03:00	0.00	0.40
11/08/2011 04:00	0.00	0.40
11/08/2011 05:00	0.00	0.40
11/08/2011 06:00	0.00	0.40
11/08/2011 07:00	0.03	0.40
11/08/2011 08:00	0.03	0.40
11/08/2011 09:00	0.03	0.40
11/08/2011 10:00	0.03	0.40
11/08/2011 11:00	0.03	0.40
11/08/2011 12:00	0.07	0.40
11/08/2011 13:00	0.03	0.40
11/08/2011 14:00	0.03	0.40
11/08/2011 15:00	0.00	0.40
11/08/2011 16:00	0.10	0.40
11/08/2011 17:00	0.23	0.40
11/08/2011 18:00	0.00	0.40
11/08/2011 19:00	0.03	0.40
11/08/2011 20:00	0.00	0.40
11/08/2011 21:00	0.03	0.40
11/08/2011 22:00	0.03	0.40
11/08/2011 23:00	0.03	0.40
12/08/2011 00:00	0.00	0.40
12/08/2011 01:00	0.03	0.40

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
12/08/2011 02:00	0.00	0.40
12/08/2011 03:00	0.03	0.40
12/08/2011 04:00	0.03	0.40
12/08/2011 05:00	0.03	0.40
12/08/2011 06:00	0.03	0.40
12/08/2011 07:00	0.03	0.40
12/08/2011 08:00	0.10	0.40
12/08/2011 09:00	0.03	0.40
12/08/2011 10:00	0.00	0.40
12/08/2011 11:00	-0.03	0.40
12/08/2011 12:00	0.03	0.40
12/08/2011 13:00	0.03	0.40
12/08/2011 14:00	0.00	0.40
12/08/2011 15:00	0.03	0.40
12/08/2011 16:00	0.00	0.40
12/08/2011 17:00	0.23	0.40
12/08/2011 18:00	0.00	0.40
12/08/2011 19:00	0.00	0.40
12/08/2011 20:00	0.03	0.40
12/08/2011 21:00	0.00	0.40
12/08/2011 22:00	0.03	0.40
12/08/2011 23:00	0.03	0.40
13/08/2011 00:00	0.00	0.40
13/08/2011 01:00	0.00	0.40
13/08/2011 02:00	0.00	0.40
13/08/2011 03:00	0.03	0.40
13/08/2011 04:00	0.03	0.40
13/08/2011 05:00	0.00	0.40
13/08/2011 06:00	0.03	0.40
13/08/2011 07:00	0.00	0.40
13/08/2011 08:00	0.03	0.40
13/08/2011 09:00	0.00	0.40
13/08/2011 10:00	0.03	0.40
13/08/2011 11:00	-0.03	0.40
13/08/2011 12:00	0.00	0.40
13/08/2011 13:00	0.33	0.40
13/08/2011 14:00	0.33	0.40
13/08/2011 15:00	0.33	0.40
13/08/2011 16:00	0.26	0.40
13/08/2011 17:00	0.00	0.40
13/08/2011 18:00	0.00	0.40
13/08/2011 19:00	0.00	0.40

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
13/08/2011 20:00	0.03	0.40
13/08/2011 21:00	-0.03	0.40
13/08/2011 22:00	0.03	0.40
13/08/2011 23:00	0.07	0.40
14/08/2011 00:00	0.07	0.40
14/08/2011 01:00	0.03	0.40
14/08/2011 02:00	0.07	0.40
14/08/2011 03:00	0.10	0.40
14/08/2011 04:00	0.07	0.40
14/08/2011 05:00	0.07	0.40
14/08/2011 06:00	0.03	0.40
14/08/2011 07:00	0.03	0.40
14/08/2011 08:00	0.13	0.40
14/08/2011 09:00	0.16	0.40
14/08/2011 10:00	0.07	0.50
14/08/2011 11:00	0.03	0.40
14/08/2011 12:00	0.00	0.40
14/08/2011 13:00	0.03	0.40
14/08/2011 14:00	0.23	0.40
14/08/2011 15:00	0.16	0.40
14/08/2011 16:00	0.00	0.40
14/08/2011 17:00	0.23	0.40
14/08/2011 18:00	0.13	0.40
14/08/2011 19:00	0.00	0.40
14/08/2011 20:00	0.03	0.40
14/08/2011 21:00	0.03	0.40
14/08/2011 22:00	0.03	0.40
14/08/2011 23:00	0.03	0.40
15/08/2011 00:00	0.03	0.40
15/08/2011 01:00	0.03	0.40
15/08/2011 02:00	0.03	0.40
15/08/2011 03:00	0.03	0.40
15/08/2011 04:00	0.03	0.40
15/08/2011 05:00	0.03	0.40
15/08/2011 06:00	0.03	0.40
15/08/2011 07:00	0.03	0.40
15/08/2011 08:00	0.03	0.40
15/08/2011 09:00	0.03	0.40
15/08/2011 10:00	0.03	0.40
15/08/2011 11:00	0.10	0.40
15/08/2011 12:00	0.10	0.40
15/08/2011 13:00	0.03	0.40

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
15/08/2011 14:00	0.00	0.40
15/08/2011 15:00	0.03	0.40
15/08/2011 16:00	0.00	0.40
15/08/2011 17:00	0.00	0.40
15/08/2011 18:00	0.03	0.40
15/08/2011 19:00	0.03	0.40
15/08/2011 20:00	0.00	0.40
15/08/2011 21:00	0.03	0.40
15/08/2011 22:00	0.03	0.40
15/08/2011 23:00	0.03	0.40
16/08/2011 00:00	0.03	0.40
16/08/2011 01:00	0.03	0.40
16/08/2011 02:00	0.08	0.40
16/08/2011 03:00	0.04	0.50
16/08/2011 04:00	0.04	0.40
16/08/2011 05:00	0.06	0.40
16/08/2011 06:00	0.04	0.40
16/08/2011 07:00	0.05	0.40
16/08/2011 08:00	0.05	0.40
16/08/2011 09:00	0.03	0.40
16/08/2011 10:00		
16/08/2011 11:00		
16/08/2011 12:00		
16/08/2011 13:00	-0.03	0.4
16/08/2011 14:00	-0.01	0.4
16/08/2011 15:00	0.02	0.4
16/08/2011 16:00	-0.02	0.4
16/08/2011 17:00	0.00	0.4
16/08/2011 18:00	0.07	0.4
16/08/2011 19:00	0.07	0.4
16/08/2011 20:00	0.02	0.4
16/08/2011 21:00	0.08	0.4
16/08/2011 22:00	0.07	0.4
16/08/2011 23:00	0.04	0.4
17/08/2011 00:00	0.05	0.4
17/08/2011 01:00	0.03	0.4
17/08/2011 02:00	0.03	0.4
17/08/2011 03:00	0.01	0.4
17/08/2011 04:00	0.04	0.4
17/08/2011 05:00	0.03	0.4
17/08/2011 06:00	0.03	0.4
17/08/2011 07:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
17/08/2011 08:00	0.11	0.4
17/08/2011 09:00	0.08	0.5
17/08/2011 10:00	0.04	0.4
17/08/2011 11:00	0.08	0.4
17/08/2011 12:00	0.03	0.4
17/08/2011 13:00	0.03	0.4
17/08/2011 14:00	0.03	0.4
17/08/2011 15:00	0.03	0.4
17/08/2011 16:00	0.00	0.4
17/08/2011 17:00	0.00	0.4
17/08/2011 18:00	0.00	0.4
17/08/2011 19:00	0.00	0.4
17/08/2011 20:00	0.02	0.4
17/08/2011 21:00	0.02	0.4
17/08/2011 22:00	0.03	0.4
17/08/2011 23:00	0.02	0.4
18/08/2011 00:00	0.00	0.4
18/08/2011 01:00	-0.02	0.4
18/08/2011 02:00	-0.01	0.4
18/08/2011 03:00	-0.01	0.4
18/08/2011 04:00	0.02	0.4
18/08/2011 05:00	0.01	0.4
18/08/2011 06:00	0.02	0.4
18/08/2011 07:00	0.02	0.4
18/08/2011 08:00	0.05	0.4
18/08/2011 09:00	0.08	0.4
18/08/2011 10:00		
18/08/2011 11:00		
18/08/2011 12:00		
18/08/2011 13:00	0.04	0.4
18/08/2011 14:00	0.00	0.4
18/08/2011 15:00	0.00	0.4
18/08/2011 16:00	0.00	0.4
18/08/2011 17:00	0.02	0.4
18/08/2011 18:00	-0.01	0.4
18/08/2011 19:00	0.01	0.4
18/08/2011 20:00	0.03	0.4
18/08/2011 21:00	0.03	0.4
18/08/2011 22:00	0.01	0.4
18/08/2011 23:00	0.02	0.4
19/08/2011 00:00	0.02	0.4
19/08/2011 01:00	0.00	0.4



Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
19/08/2011 02:00	-0.02	0.4
19/08/2011 03:00	0.02	0.4
19/08/2011 04:00	-0.01	0.4
19/08/2011 05:00	-0.02	0.4
19/08/2011 06:00	0.00	0.4
19/08/2011 07:00	0.03	0.4
19/08/2011 08:00	0.14	0.4
19/08/2011 09:00	0.32	0.6
19/08/2011 10:00	0.15	0.8
19/08/2011 11:00	0.05	0.4
19/08/2011 12:00	0.02	0.4
19/08/2011 13:00	0.02	0.4
19/08/2011 14:00	0.03	0.4
19/08/2011 15:00	0.02	0.4
19/08/2011 16:00	0.00	0.4
19/08/2011 17:00	0.00	0.4
19/08/2011 18:00	0.07	0.4
19/08/2011 19:00	0.00	0.4
19/08/2011 20:00	0.02	0.4
19/08/2011 21:00	0.03	0.4
19/08/2011 22:00	0.02	0.4
19/08/2011 23:00	-0.01	0.4
20/08/2011 00:00	0.03	0.4
20/08/2011 01:00	0.03	0.4
20/08/2011 02:00	0.03	0.4
20/08/2011 03:00	0.03	0.4
20/08/2011 04:00	0.02	0.4
20/08/2011 05:00	0.02	0.4
20/08/2011 06:00	0.03	0.4
20/08/2011 07:00	0.03	0.4
20/08/2011 08:00	0.02	0.4
20/08/2011 09:00	0.03	0.4
20/08/2011 10:00		
20/08/2011 11:00		
20/08/2011 12:00		
20/08/2011 13:00	0.03	0.4
20/08/2011 14:00	0.03	0.4
20/08/2011 15:00	0.02	0.4
20/08/2011 16:00	0.00	0.4
20/08/2011 17:00	-0.02	0.4
20/08/2011 18:00	0.00	0.4
20/08/2011 19:00	0.11	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
20/08/2011 20:00	-0.02	0.4
20/08/2011 21:00	0.02	0.4
20/08/2011 22:00	0.03	0.4
20/08/2011 23:00	0.06	0.4
21/08/2011 00:00	0.04	0.4
21/08/2011 01:00	0.04	0.4
21/08/2011 02:00	0.06	0.4
21/08/2011 03:00	0.06	0.4
21/08/2011 04:00	0.02	0.4
21/08/2011 05:00	0.03	0.4
21/08/2011 06:00	0.03	0.4
21/08/2011 07:00	0.03	0.4
21/08/2011 08:00	0.03	0.4
21/08/2011 09:00	0.02	0.4
21/08/2011 10:00	0.06	0.4
21/08/2011 11:00	0.03	0.4
21/08/2011 12:00	0.02	0.4
21/08/2011 13:00	0.00	0.4
21/08/2011 14:00	0.00	0.4
21/08/2011 15:00	0.01	0.4
21/08/2011 16:00	0.00	0.4
21/08/2011 17:00	0.00	0.4
21/08/2011 18:00	0.02	0.4
21/08/2011 19:00	0.01	0.4
21/08/2011 20:00	0.00	0.4
21/08/2011 21:00	0.01	0.4
21/08/2011 22:00	0.04	0.4
21/08/2011 23:00	0.03	0.4
22/08/2011 00:00	0.03	0.4
22/08/2011 01:00	0.02	0.4
22/08/2011 02:00	0.03	0.4
22/08/2011 03:00	0.02	0.4
22/08/2011 04:00	0.03	0.4
22/08/2011 05:00	0.01	0.4
22/08/2011 06:00	0.02	0.4
22/08/2011 07:00	0.03	0.4
22/08/2011 08:00	0.06	0.4
22/08/2011 09:00	0.10	0.5
22/08/2011 10:00		
22/08/2011 11:00		
22/08/2011 12:00		
22/08/2011 13:00	0.03	0.8

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
22/08/2011 14:00	0.03	0.4
22/08/2011 15:00	0.03	0.4
22/08/2011 16:00	0	0.4
22/08/2011 17:00	0	0.4
22/08/2011 18:00	0.06	0.4
22/08/2011 19:00	0.02	0.4
22/08/2011 20:00	0.03	0.4
22/08/2011 21:00	0.04	0.4
22/08/2011 22:00	0.04	0.4
22/08/2011 23:00	0.06	0.4
23/08/2011 00:00	0.06	0.4
23/08/2011 01:00	0.04	0.4
23/08/2011 02:00	0.03	0.4
23/08/2011 03:00	0.06	0.4
23/08/2011 04:00	0.04	0.4
23/08/2011 05:00	0.06	0.4
23/08/2011 06:00	0.06	0.4
23/08/2011 07:00	0.07	0.4
23/08/2011 08:00	0.07	0.4
23/08/2011 09:00	0.07	0.4
23/08/2011 10:00	0.11	0.4
23/08/2011 11:00	0.17	0.5
23/08/2011 12:00	0.11	0.5
23/08/2011 13:00	0.13	0.5
23/08/2011 14:00	0.09	0.4
23/08/2011 15:00	0.03	0.4
23/08/2011 16:00	0.02	0.4
23/08/2011 17:00	0.00	0.4
23/08/2011 18:00	0.01	0.4
23/08/2011 19:00	0.02	0.4
23/08/2011 20:00	0.01	0.4
23/08/2011 21:00	0.03	0.4
23/08/2011 22:00	0.07	0.4
23/08/2011 23:00	0.07	0.4
24/08/2011 00:00	0.04	0.4
24/08/2011 01:00	0.02	0.4
24/08/2011 02:00	0.02	0.4
24/08/2011 03:00	0.03	0.4
24/08/2011 04:00	0.03	0.4
24/08/2011 05:00	0.03	0.4
24/08/2011 06:00	0.03	0.4
24/08/2011 07:00	0.06	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
24/08/2011 08:00	0.13	0.5
24/08/2011 09:00	0.20	0.5
24/08/2011 10:00	0.28	0.7
24/08/2011 11:00	0.13	0.5
24/08/2011 12:00	0.07	0.4
24/08/2011 13:00	0.03	0.4
24/08/2011 14:00	0.03	0.4
24/08/2011 15:00	0.02	0.4
24/08/2011 16:00	0.00	0.4
24/08/2011 17:00	0.03	0.4
24/08/2011 18:00	0.02	0.4
24/08/2011 19:00	0.00	0.4
24/08/2011 20:00	-0.01	0.4
24/08/2011 21:00	0.01	0.4
24/08/2011 22:00	0.05	0.4
24/08/2011 23:00	0.59	1.1
25/08/2011 00:00	0.07	0.5
25/08/2011 01:00	0.07	0.4
25/08/2011 02:00	0.07	0.4
25/08/2011 03:00	0.06	0.4
25/08/2011 04:00	0.03	0.4
25/08/2011 05:00	0.05	0.4
25/08/2011 06:00	0.03	0.4
25/08/2011 07:00	0.07	0.4
25/08/2011 08:00	0.12	0.4
25/08/2011 09:00	0.10	0.5
25/08/2011 10:00	0.10	0.4
25/08/2011 11:00	0.10	0.4
25/08/2011 12:00		
25/08/2011 13:00		
25/08/2011 14:00	0.02	0.4
25/08/2011 15:00	0.03	0.4
25/08/2011 16:00	0.02	0.4
25/08/2011 17:00	0.03	0.4
25/08/2011 18:00	0.01	0.4
25/08/2011 19:00	0.02	0.4
25/08/2011 20:00	0.01	0.4
25/08/2011 21:00	0.06	0.4
25/08/2011 22:00	0.07	0.4
25/08/2011 23:00	0.07	0.4
26/08/2011 00:00	0.05	0.4
26/08/2011 01:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
26/08/2011 02:00	0.03	0.4
26/08/2011 03:00	0.03	0.4
26/08/2011 04:00	0.05	0.4
26/08/2011 05:00	0.04	0.4
26/08/2011 06:00	0.05	0.4
26/08/2011 07:00	0.07	0.4
26/08/2011 08:00	0.24	0.5
26/08/2011 09:00	0.16	0.9
26/08/2011 10:00	0.08	0.5
26/08/2011 11:00	0.02	0.4
26/08/2011 12:00	-0.01	0.4
26/08/2011 13:00	0.15	0.4
26/08/2011 14:00	0.20	0.4
26/08/2011 15:00	0.24	0.4
26/08/2011 16:00	0.21	0.4
26/08/2011 17:00	0.21	0.4
26/08/2011 18:00	0.23	0.4
26/08/2011 19:00	0.33	0.4
26/08/2011 20:00	0.24	0.4
26/08/2011 21:00	0.10	0.4
26/08/2011 22:00	0.24	0.4
26/08/2011 23:00	0.06	0.4
27/08/2011 00:00	0.23	0.4
27/08/2011 01:00	0.29	0.4
27/08/2011 02:00	0.29	0.4
27/08/2011 03:00	0.24	0.4
27/08/2011 04:00	0.16	0.4
27/08/2011 05:00	0.21	0.4
27/08/2011 06:00	0.05	0.4
27/08/2011 07:00	0.20	0.4
27/08/2011 08:00	0.02	0.4
27/08/2011 09:00	0.01	0.4
27/08/2011 10:00	0.06	0.4
27/08/2011 11:00	0.04	0.4
27/08/2011 12:00	0.10	0.4
27/08/2011 13:00	0.16	0.4
27/08/2011 14:00	0.22	0.4
27/08/2011 15:00	0.31	0.4
27/08/2011 16:00	0.27	0.4
27/08/2011 17:00	0.25	0.4
27/08/2011 18:00	0.18	0.4
27/08/2011 19:00	0.24	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
27/08/2011 20:00	0.07	0.4
27/08/2011 21:00	0.00	0.4
27/08/2011 22:00	-0.01	0.4
27/08/2011 23:00	0.00	0.5
28/08/2011 00:00	-0.02	0.4
28/08/2011 01:00	-0.02	0.4
28/08/2011 02:00	-0.01	0.4
28/08/2011 03:00	0.01	0.4
28/08/2011 04:00	-0.02	0.4
28/08/2011 05:00	-0.03	0.4
28/08/2011 06:00	-0.02	0.4
28/08/2011 07:00	0.04	0.4
28/08/2011 08:00	0.01	0.4
28/08/2011 09:00	0.01	0.4
28/08/2011 10:00	0.02	0.4
28/08/2011 11:00	0.02	0.4
28/08/2011 12:00	0.01	0.4
28/08/2011 13:00	0.00	0.4
28/08/2011 14:00	0.25	0.4
28/08/2011 15:00	0.26	0.4
28/08/2011 16:00	0.29	0.4
28/08/2011 17:00	0.28	0.4
28/08/2011 18:00	0.22	0.4
28/08/2011 19:00	0.17	0.4
28/08/2011 20:00	0.02	0.4
28/08/2011 21:00	0.20	0.4
28/08/2011 22:00	0.02	0.4
28/08/2011 23:00	0.04	0.4
29/08/2011 00:00	0.00	0.4
29/08/2011 01:00	0.00	0.4
29/08/2011 02:00	0.00	0.4
29/08/2011 03:00	-0.02	0.4
29/08/2011 04:00	0.00	0.4
29/08/2011 05:00	0.00	0.4
29/08/2011 06:00	0.03	0.4
29/08/2011 07:00	0.03	0.4
29/08/2011 08:00	0.02	0.4
29/08/2011 09:00	0.17	0.5
29/08/2011 10:00	0.01	0.8
29/08/2011 11:00	-0.02	0.4
29/08/2011 12:00		
29/08/2011 13:00		

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
29/08/2011 14:00		
29/08/2011 15:00	0.00	0.4
29/08/2011 16:00	0.00	0.4
29/08/2011 17:00	0.07	0.4
29/08/2011 18:00	0.26	0.4
29/08/2011 19:00	0.01	0.4
29/08/2011 20:00	0.06	0.4
29/08/2011 21:00	0.05	0.4
29/08/2011 22:00	0.07	0.4
29/08/2011 23:00	0.02	0.4
30/08/2011 00:00	0.09	0.6
30/08/2011 01:00	0.02	0.4
30/08/2011 02:00	0.00	0.4
30/08/2011 03:00	0.01	0.4
30/08/2011 04:00	-0.01	0.4
30/08/2011 05:00	0.02	0.4
30/08/2011 06:00	0.02	0.4
30/08/2011 07:00	0.03	0.4
30/08/2011 08:00	0.05	0.4
30/08/2011 09:00	0.13	0.6
30/08/2011 10:00	0.06	0.6
30/08/2011 11:00	0.12	0.4
30/08/2011 12:00	0.06	0.5
30/08/2011 13:00	0.08	0.5
30/08/2011 14:00	0.00	0.4
30/08/2011 15:00	0.00	0.4
30/08/2011 16:00	0.04	0.4
30/08/2011 17:00	0.15	0.4
30/08/2011 18:00	0.22	0.4
30/08/2011 19:00	0.30	0.4
30/08/2011 20:00	0.18	0.4
30/08/2011 21:00	0.00	0.4
30/08/2011 22:00	0.48	0.5
30/08/2011 23:00	0.10	0.9
31/08/2011 00:00	0.05	0.5
31/08/2011 01:00	0.04	0.4
31/08/2011 02:00	0.02	0.4
31/08/2011 03:00	0.27	0.6
31/08/2011 04:00	0.17	0.7
31/08/2011 05:00	0.05	0.4
31/08/2011 06:00	0.03	0.4
31/08/2011 07:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
31/08/2011 08:00	0.07	0.4
31/08/2011 09:00	0.15	0.5
31/08/2011 10:00	0.27	0.8
31/08/2011 11:00	0.03	0.5
31/08/2011 12:00	0.06	0.4
31/08/2011 13:00	0.06	0.4
31/08/2011 14:00		
31/08/2011 15:00		
31/08/2011 16:00	0.03	0.4
31/08/2011 17:00	0.01	0.4
31/08/2011 18:00	0.28	0.4
31/08/2011 19:00	0.28	0.4
31/08/2011 20:00	0.35	0.4
31/08/2011 21:00	0.13	0.4
31/08/2011 22:00	0.06	0.4
31/08/2011 23:00	0.03	0.4
01/09/2011 0:00	0.03	0.4
01/09/2011 1:00	0.07	0.4
01/09/2011 2:00	0.04	0.4
01/09/2011 3:00	0.05	0.4
01/09/2011 4:00	0.03	0.4
01/09/2011 5:00	0.03	0.4
01/09/2011 6:00	0.03	0.4
01/09/2011 7:00	0.03	0.4
01/09/2011 8:00	0.06	0.4
01/09/2011 9:00	0.37	1.1
01/09/2011 10:00	0.03	0.4
01/09/2011 11:00	0.04	0.4
01/09/2011 12:00	0.03	0.4
01/09/2011 13:00	0.02	0.4
01/09/2011 14:00	0.02	0.4
01/09/2011 15:00	0.04	0.4
01/09/2011 16:00	0.01	0.4
01/09/2011 17:00	0.15	0.4
01/09/2011 18:00	0.07	0.4
01/09/2011 19:00	0.00	0.4
01/09/2011 20:00	0.01	0.4
01/09/2011 21:00	0.03	0.4
01/09/2011 22:00	0.02	0.4
01/09/2011 23:00	0.03	0.4
02/09/2011 0:00	0.00	0.4
02/09/2011 1:00	-0.02	0.4



<b>Concentración de benceno (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>		
<b>Fecha y hora</b>	<b>Analizador I</b>	<b>Analizador II</b>
02/09/2011 2:00	0.00	0.4
02/09/2011 3:00	0.01	0.4
02/09/2011 4:00	-0.01	0.4
02/09/2011 5:00	-0.01	0.4
02/09/2011 6:00	0.02	0.4
02/09/2011 7:00	0.01	0.4
02/09/2011 8:00	0.02	0.4
02/09/2011 9:00	0.17	0.5
02/09/2011 10:00	0.02	0.5
02/09/2011 11:00	0.03	0.4
02/09/2011 12:00		
02/09/2011 13:00		
02/09/2011 14:00		
02/09/2011 15:00	-0.03	0.6
02/09/2011 16:00	0.10	0.4
02/09/2011 17:00	0.02	0.4
02/09/2011 18:00	1.14	0.4
02/09/2011 19:00	0.87	0.4
02/09/2011 20:00	0.04	0.4
02/09/2011 21:00	0.05	0.4
02/09/2011 22:00	0.07	0.4
02/09/2011 23:00	0.04	0.4
03/09/2011 0:00	0.46	0.8
03/09/2011 1:00	0.14	0.5
03/09/2011 2:00	0.05	0.4
03/09/2011 3:00	0.03	0.4
03/09/2011 4:00	0.03	0.4
03/09/2011 5:00	0.03	0.4
03/09/2011 6:00	0.02	0.4
03/09/2011 7:00	0.01	0.4
03/09/2011 8:00	0.03	0.4
03/09/2011 9:00	0.22	0.5
03/09/2011 10:00	0.20	0.6
03/09/2011 11:00	0.02	0.6
03/09/2011 12:00	0.02	0.4
03/09/2011 13:00	0.03	0.4
03/09/2011 14:00	0.02	0.4
03/09/2011 15:00	-0.02	0.4
03/09/2011 16:00	-0.03	0.4
03/09/2011 17:00	0.08	0.4
03/09/2011 18:00	-0.01	0.4
03/09/2011 19:00	-0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
03/09/2011 20:00	-0.01	0.4
03/09/2011 21:00	0.01	0.4
03/09/2011 22:00	0.00	0.4
03/09/2011 23:00	0.01	0.4
04/09/2011 0:00	0.02	0.4
04/09/2011 1:00	0.02	0.4
04/09/2011 2:00	0.02	0.4
04/09/2011 3:00	0.01	0.4
04/09/2011 4:00	0.00	0.4
04/09/2011 5:00	0.02	0.4
04/09/2011 6:00	0.03	0.4
04/09/2011 7:00	0.05	0.4
04/09/2011 8:00	0.03	0.4
04/09/2011 9:00	0.02	0.4
04/09/2011 10:00	0.00	0.4
04/09/2011 11:00	0.00	0.4
04/09/2011 12:00	0.02	0.4
04/09/2011 13:00	-0.03	0.4
04/09/2011 14:00	-0.03	0.4
04/09/2011 15:00	-0.03	0.4
04/09/2011 16:00	0.00	0.4
04/09/2011 17:00	-0.03	0.4
04/09/2011 18:00	0.01	0.4
04/09/2011 19:00	0.05	0.4
04/09/2011 20:00	0.00	0.4
04/09/2011 21:00	-0.03	0.4
04/09/2011 22:00	-0.02	0.4
04/09/2011 23:00	-0.01	0.4
05/09/2011 0:00	-0.01	0.4
05/09/2011 1:00	0.00	0.4
05/09/2011 2:00	0.00	0.4
05/09/2011 3:00	0.03	0.4
05/09/2011 4:00	0.07	0.4
05/09/2011 5:00	0.03	0.4
05/09/2011 6:00	0.01	0.4
05/09/2011 7:00	0.02	0.4
05/09/2011 8:00	0.02	0.4
05/09/2011 9:00	0.02	0.4
05/09/2011 10:00	0.07	0.4
05/09/2011 11:00	0.02	0.4
05/09/2011 12:00	-0.03	0.4
05/09/2011 13:00	0.00	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
05/09/2011 14:00	-0.03	0.4
05/09/2011 15:00	-0.01	0.4
05/09/2011 16:00	-0.02	0.4
05/09/2011 17:00	-0.02	0.4
05/09/2011 18:00	-0.01	0.4
05/09/2011 19:00	0.00	0.4
05/09/2011 20:00	0.09	0.4
05/09/2011 21:00	0.04	0.5
05/09/2011 22:00	0.04	0.4
05/09/2011 23:00	0.03	0.4
06/09/2011 0:00	0.02	0.4
06/09/2011 1:00	0.03	0.4
06/09/2011 2:00	0.03	0.4
06/09/2011 3:00	0.03	0.4
06/09/2011 4:00	0.03	0.4
06/09/2011 5:00	0.04	0.4
06/09/2011 6:00	0.03	0.4
06/09/2011 7:00	0.02	0.4
06/09/2011 8:00	0.06	0.4
06/09/2011 9:00	0.04	0.4
06/09/2011 10:00	0.02	0.4
06/09/2011 11:00	0.02	0.4
06/09/2011 12:00	-0.01	0.4
06/09/2011 13:00	0.01	0.4
06/09/2011 14:00	0.02	0.4
06/09/2011 15:00	0.02	0.4
06/09/2011 16:00	-0.02	0.4
06/09/2011 17:00	-0.02	0.4
06/09/2011 18:00	-0.02	0.4
06/09/2011 19:00	0.01	0.4
06/09/2011 20:00	-0.02	0.4
06/09/2011 21:00	0.02	0.4
06/09/2011 22:00	0.03	0.4
06/09/2011 23:00	0.11	0.4
07/09/2011 0:00	0.08	0.4
07/09/2011 1:00	0.09	0.5
07/09/2011 2:00	0.05	0.4
07/09/2011 3:00	0.04	0.4
07/09/2011 4:00	0.05	0.4
07/09/2011 5:00	0.02	0.4
07/09/2011 6:00	0.05	0.4
07/09/2011 7:00	0.05	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
07/09/2011 8:00	0.06	0.4
07/09/2011 9:00	0.71	1.3
07/09/2011 10:00	0.37	0.8
07/09/2011 11:00	0.16	0.6
07/09/2011 12:00	0.13	0.5
07/09/2011 13:00	0.11	0.5
07/09/2011 14:00	0.03	0.4
07/09/2011 15:00	0.00	0.4
07/09/2011 16:00	-0.03	0.4
07/09/2011 17:00	-0.02	0.4
07/09/2011 18:00	0.03	0.4
07/09/2011 19:00	0.01	0.4
07/09/2011 20:00	0.04	0.4
07/09/2011 21:00	0.21	0.6
07/09/2011 22:00	0.05	0.5
07/09/2011 23:00	0.02	0.4
08/09/2011 0:00	0.02	0.4
08/09/2011 1:00	0.03	0.4
08/09/2011 2:00	0.05	0.4
08/09/2011 3:00	0.13	0.5
08/09/2011 4:00	0.04	0.4
08/09/2011 5:00	0.03	0.4
08/09/2011 6:00	0.04	0.4
08/09/2011 7:00	0.02	0.4
08/09/2011 8:00	0.53	0.6
08/09/2011 9:00	0.08	1
08/09/2011 10:00	0.14	0.4
08/09/2011 11:00	0.20	0.6
08/09/2011 12:00	0.07	0.5
08/09/2011 13:00	0.03	0.4
08/09/2011 14:00	0.04	0.4
08/09/2011 15:00	0.00	0.4
08/09/2011 16:00	0.01	0.4
08/09/2011 17:00	-0.03	0.4
08/09/2011 18:00	-0.03	0.4
08/09/2011 19:00	0.02	0.4
08/09/2011 20:00	-0.01	0.4
08/09/2011 21:00	0.10	0.4
08/09/2011 22:00	0.07	0.5
08/09/2011 23:00	0.12	0.5
09/09/2011 0:00	0.18	0.6
09/09/2011 1:00	0.30	0.9

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
09/09/2011 2:00	0.07	0.4
09/09/2011 3:00	0.07	0.4
09/09/2011 4:00	0.08	0.4
09/09/2011 5:00	0.05	0.4
09/09/2011 6:00	0.05	0.4
09/09/2011 7:00	0.07	0.4
09/09/2011 8:00	0.16	0.4
09/09/2011 9:00	0.10	0.5
09/09/2011 10:00	0.08	0.4
09/09/2011 11:00	0.08	0.5
09/09/2011 12:00		
09/09/2011 13:00		
09/09/2011 14:00		
09/09/2011 15:00	0.02	1
09/09/2011 16:00	0.01	0.4
09/09/2011 17:00	0.02	0.4
09/09/2011 18:00	0.01	0.4
09/09/2011 19:00	0.08	0.4
09/09/2011 20:00	0.05	0.4
09/09/2011 21:00	0.06	0.4
09/09/2011 22:00	0.07	0.4
09/09/2011 23:00	0.11	0.5
10/09/2011 0:00	0.07	0.4
10/09/2011 1:00	0.06	0.4
10/09/2011 2:00	0.09	0.4
10/09/2011 3:00	0.04	0.4
10/09/2011 4:00	0.07	0.4
10/09/2011 5:00	0.08	0.4
10/09/2011 6:00	0.07	0.4
10/09/2011 7:00	0.04	0.4
10/09/2011 8:00	0.03	0.4
10/09/2011 9:00		
10/09/2011 10:00		
10/09/2011 11:00	0.15	0.7
10/09/2011 12:00	0.14	0.6
10/09/2011 13:00	0.07	0.5
10/09/2011 14:00	0.04	0.4
10/09/2011 15:00	-0.01	0.4
10/09/2011 16:00	0.00	0.4
10/09/2011 17:00	0.02	0.4
10/09/2011 18:00	-0.01	0.4
10/09/2011 19:00	-0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
10/09/2011 20:00	-0.01	0.4
10/09/2011 21:00	-0.03	0.4
10/09/2011 22:00	-0.01	0.4
10/09/2011 23:00	0.02	0.4
11/09/2011 0:00	0.01	0.4
11/09/2011 1:00	0.01	0.4
11/09/2011 2:00	0.05	0.5
11/09/2011 3:00	0.03	0.4
11/09/2011 4:00	0.04	0.4
11/09/2011 5:00	0.03	0.4
11/09/2011 6:00	0.03	0.4
11/09/2011 7:00	0.03	0.4
11/09/2011 8:00	0.10	0.4
11/09/2011 9:00	0.14	0.4
11/09/2011 10:00	0.10	0.5
11/09/2011 11:00	0.05	0.4
11/09/2011 12:00	0.08	0.4
11/09/2011 13:00	-0.01	0.4
11/09/2011 14:00	-0.02	0.4
11/09/2011 15:00	-0.03	0.4
11/09/2011 16:00	-0.03	0.4
11/09/2011 17:00	-0.02	0.4
11/09/2011 18:00	-0.03	0.4
11/09/2011 19:00	-0.02	0.4
11/09/2011 20:00	-0.02	0.4
11/09/2011 21:00	-0.01	0.4
11/09/2011 22:00	0.00	0.4
11/09/2011 23:00	0.04	0.4
12/09/2011 0:00	0.11	0.4
12/09/2011 1:00	0.07	0.4
12/09/2011 2:00	0.05	0.4
12/09/2011 3:00	0.04	0.4
12/09/2011 4:00	0.00	0.4
12/09/2011 5:00	0.07	0.4
12/09/2011 6:00	0.11	0.4
12/09/2011 7:00	0.05	0.5
12/09/2011 8:00	0.07	0.4
12/09/2011 9:00	0.14	0.6
12/09/2011 10:00	0.26	0.6
12/09/2011 11:00	0.13	0.8
12/09/2011 12:00	0.11	0.5
12/09/2011 13:00	0.05	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
12/09/2011 14:00	0.03	0.4
12/09/2011 15:00	0.00	0.4
12/09/2011 16:00	-0.03	0.4
12/09/2011 17:00	-0.02	0.4
12/09/2011 18:00	-0.03	0.4
12/09/2011 19:00	0.01	0.4
12/09/2011 20:00	-0.01	0.4
12/09/2011 21:00	-0.01	0.4
12/09/2011 22:00	0.02	0.4
12/09/2011 23:00	0.05	0.4
13/09/2011 0:00	0.02	0.4
13/09/2011 1:00	0.03	0.4
13/09/2011 2:00	0.03	0.4
13/09/2011 3:00	0.03	0.4
13/09/2011 4:00	0.02	0.4
13/09/2011 5:00	0.02	0.4
13/09/2011 6:00	0.01	0.4
13/09/2011 7:00	0.02	0.4
13/09/2011 8:00	0.03	0.4
13/09/2011 9:00	0.02	0.4
13/09/2011 10:00	0.02	0.4
13/09/2011 11:00	0.04	0.4
13/09/2011 12:00	0.02	0.4
13/09/2011 13:00	0.03	0.4
13/09/2011 14:00	0.02	0.4
13/09/2011 15:00	-0.01	0.4
13/09/2011 16:00	-0.03	0.4
13/09/2011 17:00	-0.02	0.4
13/09/2011 18:00	0.00	0.4
13/09/2011 19:00	-0.02	0.4
13/09/2011 20:00	-0.02	0.4
13/09/2011 21:00	0.06	0.5
13/09/2011 22:00	0.04	0.4
13/09/2011 23:00	0.04	0.4
14/09/2011 0:00	0.07	0.4
14/09/2011 1:00	0.11	0.4
14/09/2011 2:00	0.11	0.5
14/09/2011 3:00	0.03	0.4
14/09/2011 4:00	0.03	0.4
14/09/2011 5:00	0.07	0.4
14/09/2011 6:00	0.06	0.4
14/09/2011 7:00	0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
14/09/2011 8:00	0.05	0.4
14/09/2011 9:00	0.04	0.4
14/09/2011 10:00	0.06	0.5
14/09/2011 11:00	0.07	0.4
14/09/2011 12:00	0.07	0.4
14/09/2011 13:00	0.04	0.4
14/09/2011 14:00	0.02	0.4
14/09/2011 15:00	-0.02	0.4
14/09/2011 16:00	-0.03	0.4
14/09/2011 17:00	0.05	0.4
14/09/2011 18:00	-0.03	0.4
14/09/2011 19:00	-0.02	0.4
14/09/2011 20:00	0.01	0.4
14/09/2011 21:00	0.01	0.4
14/09/2011 22:00	0.03	0.4
14/09/2011 23:00	0.02	0.4
15/09/2011 0:00	0.04	0.4
15/09/2011 1:00	0.02	0.4
15/09/2011 2:00	0.06	0.4
15/09/2011 3:00	0.21	0.7
15/09/2011 4:00	0.03	0.4
15/09/2011 5:00	0.02	0.4
15/09/2011 6:00	0.01	0.4
15/09/2011 7:00	0.03	0.4
15/09/2011 8:00	0.05	0.4
15/09/2011 9:00	0.05	0.4
15/09/2011 10:00	0.12	0.6
15/09/2011 11:00	0.05	0.4
15/09/2011 12:00	0.02	0.4
15/09/2011 13:00	0.03	0.4
15/09/2011 14:00	0.02	0.4
15/09/2011 15:00	-0.01	0.4
15/09/2011 16:00	-0.03	0.4
15/09/2011 17:00	0.00	0.4
15/09/2011 18:00	-0.02	0.4
15/09/2011 19:00	-0.02	0.4
15/09/2011 20:00	0.00	0.4
15/09/2011 21:00	0.07	0.4
15/09/2011 22:00	0.09	0.5
15/09/2011 23:00	0.05	0.4
16/09/2011 0:00	0.05	0.4
16/09/2011 1:00	0.07	0.4



<b>Concentración de benceno (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>		
<b>Fecha y hora</b>	<b>Analizador I</b>	<b>Analizador II</b>
16/09/2011 2:00	0.58	1.1
16/09/2011 3:00	0.06	0.5
16/09/2011 4:00	0.03	0.4
16/09/2011 5:00	0.04	0.4
16/09/2011 6:00	0.02	0.4
16/09/2011 7:00	0.02	0.4
16/09/2011 8:00	0.06	0.4
16/09/2011 9:00	0.24	0.6
16/09/2011 10:00	0.06	0.6
16/09/2011 11:00	0.06	0.4
16/09/2011 12:00		
16/09/2011 13:00		
16/09/2011 14:00		
16/09/2011 15:00	0.07	0.5
16/09/2011 16:00	0.03	0.4
16/09/2011 17:00	0.03	0.4
16/09/2011 18:00	0.00	0.4
16/09/2011 19:00	0.07	0.4
16/09/2011 20:00	0.01	0.4
16/09/2011 21:00	0.00	0.4
16/09/2011 22:00	0.06	0.4
16/09/2011 23:00	0.51	0.6
17/09/2011 0:00	0.01	1
17/09/2011 1:00	0.13	0.4
17/09/2011 2:00	0.04	0.5
17/09/2011 3:00	0.03	0.4
17/09/2011 4:00	0.07	0.4
17/09/2011 5:00	0.05	0.4
17/09/2011 6:00	0.03	0.4
17/09/2011 7:00	0.04	0.4
17/09/2011 8:00	0.08	0.4
17/09/2011 9:00	0.29	0.6
17/09/2011 10:00	0.11	0.8
17/09/2011 11:00	0.11	0.4
17/09/2011 12:00	0.04	0.4
17/09/2011 13:00	0.03	0.4
17/09/2011 14:00	0.03	0.4
17/09/2011 15:00	0.02	0.4
17/09/2011 16:00	0.00	0.4
17/09/2011 17:00	0.00	0.4
17/09/2011 18:00	0.00	0.4
17/09/2011 19:00	-0.02	0.4

<b>Concentración de benceno (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>		
<b>Fecha y hora</b>	<b>Analizador I</b>	<b>Analizador II</b>
17/09/2011 20:00	-0.02	0.4
17/09/2011 21:00	-0.03	0.4
17/09/2011 22:00	-0.03	0.4
17/09/2011 23:00	-0.02	0.4
18/09/2011 0:00	-0.02	0.4
18/09/2011 1:00	0.00	0.4
18/09/2011 2:00	0.00	0.4
18/09/2011 3:00	0.01	0.4
18/09/2011 4:00	0.03	0.4
18/09/2011 5:00	0.02	0.4
18/09/2011 6:00	0.03	0.4
18/09/2011 7:00	0.03	0.4
18/09/2011 8:00	0.07	0.4
18/09/2011 9:00	0.04	0.4
18/09/2011 10:00	0.06	0.4
18/09/2011 11:00	0.24	0.6
18/09/2011 12:00	0.12	0.6
18/09/2011 13:00	0.02	0.4
18/09/2011 14:00	0.00	0.4
18/09/2011 15:00	0.00	0.4
18/09/2011 16:00	0.00	0.4
18/09/2011 17:00	-0.02	0.4
18/09/2011 18:00	-0.02	0.4
18/09/2011 19:00	0.00	0.4
18/09/2011 20:00	0.01	0.4
18/09/2011 21:00	0.00	0.4
18/09/2011 22:00	0.01	0.4
18/09/2011 23:00	0.00	0.4
19/09/2011 0:00	0.00	0.4
19/09/2011 1:00	-0.01	0.4
19/09/2011 2:00	-0.01	0.4
19/09/2011 3:00	-0.02	0.4
19/09/2011 4:00	-0.02	0.4
19/09/2011 5:00	-0.02	0.4
19/09/2011 6:00	-0.02	0.4
19/09/2011 7:00	0.02	0.4
19/09/2011 8:00	0.04	0.4
19/09/2011 9:00	0.21	0.4
19/09/2011 10:00	0.11	0.8
19/09/2011 11:00	0.03	0.4
19/09/2011 12:00	0.03	0.4
19/09/2011 13:00	-0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
19/09/2011 14:00	-0.01	0.4
19/09/2011 15:00	-0.01	0.4
19/09/2011 16:00	-0.02	0.4
19/09/2011 17:00	0.01	0.4
19/09/2011 18:00	0.01	0.4
19/09/2011 19:00	-0.02	0.4
19/09/2011 20:00	0.16	0.4
19/09/2011 21:00	0.07	0.6
19/09/2011 22:00	0.10	0.4
19/09/2011 23:00	0.07	0.4
20/09/2011 0:00	0.09	0.4
20/09/2011 1:00	0.08	0.4
20/09/2011 2:00	0.03	0.4
20/09/2011 3:00	0.03	0.4
20/09/2011 4:00	0.02	0.4
20/09/2011 5:00	0.00	0.4
20/09/2011 6:00	0.00	0.4
20/09/2011 7:00	0.01	0.4
20/09/2011 8:00	0.06	0.4
20/09/2011 9:00	0.14	0.7
20/09/2011 10:00	0.09	0.4
20/09/2011 11:00	0.10	0.5
20/09/2011 12:00	0.03	0.4
20/09/2011 13:00	0.04	0.4
20/09/2011 14:00	0.06	0.4
20/09/2011 15:00	0.02	0.4
20/09/2011 16:00	-0.02	0.4
20/09/2011 17:00	-0.01	0.4
20/09/2011 18:00	-0.01	0.4
20/09/2011 19:00	-0.02	0.4
20/09/2011 20:00	-0.01	0.4
20/09/2011 21:00	0.00	0.4
20/09/2011 22:00	0.02	0.4
20/09/2011 23:00	0.04	0.4
21/09/2011 0:00	0.03	0.4
21/09/2011 1:00	0.03	0.4
21/09/2011 2:00	0.03	0.4
21/09/2011 3:00	0.03	0.4
21/09/2011 4:00	0.03	0.4
21/09/2011 5:00	0.21	0.7
21/09/2011 6:00	0.01	0.4
21/09/2011 7:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
21/09/2011 8:00	0.05	0.4
21/09/2011 9:00	0.02	0.4
21/09/2011 10:00	0.02	0.4
21/09/2011 11:00	0.02	0.4
21/09/2011 12:00	0.00	0.4
21/09/2011 13:00	0.02	0.4
21/09/2011 14:00	0.03	0.4
21/09/2011 15:00	0.02	0.4
21/09/2011 16:00	-0.02	0.4
21/09/2011 17:00	-0.02	0.4
21/09/2011 18:00	-0.02	0.4
21/09/2011 19:00	-0.02	0.4
21/09/2011 20:00	0.00	0.4
21/09/2011 21:00	0.02	0.4
21/09/2011 22:00	0.02	0.4
21/09/2011 23:00	0.02	0.4
22/09/2011 0:00	0.02	0.4
22/09/2011 1:00	0.04	0.4
22/09/2011 2:00	0.03	0.4
22/09/2011 3:00	0.05	0.4
22/09/2011 4:00	0.07	0.4
22/09/2011 5:00	0.07	0.4
22/09/2011 6:00	0.03	0.4
22/09/2011 7:00	0.06	0.4
22/09/2011 8:00	0.07	0.4
22/09/2011 9:00	0.06	0.4
22/09/2011 10:00	0.06	0.4
22/09/2011 11:00	0.03	0.4
22/09/2011 12:00	0.05	0.5
22/09/2011 13:00	0.03	0.4
22/09/2011 14:00	0.03	0.4
22/09/2011 15:00	0.02	0.4
22/09/2011 16:00	0.00	0.4
22/09/2011 17:00	0.01	0.4
22/09/2011 18:00	-0.01	0.4
22/09/2011 19:00	-0.03	0.4
22/09/2011 20:00	0.00	0.4
22/09/2011 21:00	-0.01	0.4
22/09/2011 22:00	0.26	0.4
22/09/2011 23:00	0.24	1
23/09/2011 0:00	0.07	0.5
23/09/2011 1:00	0.06	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
23/09/2011 2:00	0.06	0.4
23/09/2011 3:00	0.03	0.4
23/09/2011 4:00	0.01	0.4
23/09/2011 5:00	0.02	0.4
23/09/2011 6:00	0.02	0.4
23/09/2011 7:00	0.03	0.4
23/09/2011 8:00	0.04	0.4
23/09/2011 9:00	0.25	1
23/09/2011 10:00	0.04	0.5
23/09/2011 11:00	0.01	0.4
23/09/2011 12:00	0.02	0.4
23/09/2011 13:00	0.06	0.4
23/09/2011 14:00	0.05	0.4
23/09/2011 15:00		
23/09/2011 16:00		
23/09/2011 17:00		
23/09/2011 18:00	0.02	0.4
23/09/2011 19:00	0.00	0.4
23/09/2011 20:00	0.02	0.4
23/09/2011 21:00	0.11	0.4
23/09/2011 22:00	0.44	0.6
23/09/2011 23:00	0.07	0.8
24/09/2011 0:00	0.11	0.4
24/09/2011 1:00	0.24	0.5
24/09/2011 2:00	0.08	0.6
24/09/2011 3:00	0.09	0.5
24/09/2011 4:00	0.02	0.4
24/09/2011 5:00	0.01	0.4
24/09/2011 6:00	0.02	0.4
24/09/2011 7:00	0.03	0.4
24/09/2011 8:00	0.04	0.4
24/09/2011 9:00	0.28	0.5
24/09/2011 10:00	0.20	0.6
24/09/2011 11:00	0.05	0.5
24/09/2011 12:00	0.07	0.4
24/09/2011 13:00	0.03	0.4
24/09/2011 14:00	-0.01	0.4
24/09/2011 15:00	-0.01	0.4
24/09/2011 16:00	0.00	0.4
24/09/2011 17:00	-0.02	0.4
24/09/2011 18:00	-0.03	0.4
24/09/2011 19:00	-0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
24/09/2011 20:00	-0.03	0.4
24/09/2011 21:00	-0.03	0.4
24/09/2011 22:00	-0.02	0.4
24/09/2011 23:00	0.02	0.4
25/09/2011 0:00	0.07	0.4
25/09/2011 1:00	0.07	0.4
25/09/2011 2:00	0.03	0.4
25/09/2011 3:00	0.05	0.4
25/09/2011 4:00	0.03	0.4
25/09/2011 5:00	0.03	0.4
25/09/2011 6:00	0.03	0.4
25/09/2011 7:00	0.03	0.4
25/09/2011 8:00	0.03	0.4
25/09/2011 9:00	0.03	0.4
25/09/2011 10:00	0.03	0.4
25/09/2011 11:00	0.03	0.4
25/09/2011 12:00	0.03	0.4
25/09/2011 13:00	0.02	0.4
25/09/2011 14:00	-0.01	0.4
25/09/2011 15:00	-0.01	0.4
25/09/2011 16:00	0.02	0.4
25/09/2011 17:00	0.01	0.4
25/09/2011 18:00	0.01	0.4
25/09/2011 19:00	0.02	0.4
25/09/2011 20:00	0.01	0.4
25/09/2011 21:00	0.01	0.4
25/09/2011 22:00	0.03	0.4
25/09/2011 23:00	0.04	0.4
26/09/2011 0:00	0.04	0.4
26/09/2011 1:00	0.03	0.4
26/09/2011 2:00	0.02	0.4
26/09/2011 3:00	0.01	0.4
26/09/2011 4:00	-0.01	0.4
26/09/2011 5:00	0.00	0.4
26/09/2011 6:00	0.01	0.4
26/09/2011 7:00	0.02	0.4
26/09/2011 8:00	0.03	0.4
26/09/2011 9:00	0.03	0.4
26/09/2011 10:00	0.02	0.4
26/09/2011 11:00	0.04	0.4
26/09/2011 12:00	0.03	0.4
26/09/2011 13:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
26/09/2011 14:00	0.07	0.5
26/09/2011 15:00	-0.01	0.4
26/09/2011 16:00	-0.02	0.4
26/09/2011 17:00	-0.02	0.4
26/09/2011 18:00	-0.01	0.4
26/09/2011 19:00	-0.01	0.4
26/09/2011 20:00	0.01	0.4
26/09/2011 21:00	0.03	0.4
26/09/2011 22:00	0.04	0.4
26/09/2011 23:00	0.02	0.4
27/09/2011 0:00	0.02	0.4
27/09/2011 1:00	0.02	0.4
27/09/2011 2:00	0.02	0.4
27/09/2011 3:00	-0.01	0.4
27/09/2011 4:00	-0.02	0.4
27/09/2011 5:00	-0.03	0.4
27/09/2011 6:00	-0.02	0.4
27/09/2011 7:00	-0.02	0.4
27/09/2011 8:00	0.02	0.4
27/09/2011 9:00	0.04	0.4
27/09/2011 10:00	0.04	0.4
27/09/2011 11:00	0.01	0.4
27/09/2011 12:00	0.03	0.4
27/09/2011 13:00	0.02	0.4
27/09/2011 14:00	0.02	0.4
27/09/2011 15:00	0.01	0.4
27/09/2011 16:00	-0.02	0.4
27/09/2011 17:00	-0.03	0.4
27/09/2011 18:00	-0.02	0.4
27/09/2011 19:00	0.01	0.4
27/09/2011 20:00	0.03	0.4
27/09/2011 21:00	0.04	0.4
27/09/2011 22:00	0.03	0.4
27/09/2011 23:00	0.02	0.4
28/09/2011 0:00	0.02	0.4
28/09/2011 1:00	0.03	0.4
28/09/2011 2:00	0.02	0.4
28/09/2011 3:00	0.02	0.4
28/09/2011 4:00	0.02	0.4
28/09/2011 5:00	0.03	0.4
28/09/2011 6:00	0.03	0.4
28/09/2011 7:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
28/09/2011 8:00	0.04	0.4
28/09/2011 9:00	0.07	0.4
28/09/2011 10:00	0.07	0.4
28/09/2011 11:00	0.04	0.4
28/09/2011 12:00	0.01	0.4
28/09/2011 13:00	0.03	0.4
28/09/2011 14:00	0.04	0.4
28/09/2011 15:00	0.03	0.4
28/09/2011 16:00	0.00	0.4
28/09/2011 17:00	0.00	0.4
28/09/2011 18:00	0.00	0.4
28/09/2011 19:00	0.04	0.4
28/09/2011 20:00	0.05	0.4
28/09/2011 21:00	0.10	0.5
28/09/2011 22:00	0.08	0.4
28/09/2011 23:00	0.05	0.4
29/09/2011 0:00	0.06	0.4
29/09/2011 1:00	0.07	0.4
29/09/2011 2:00	0.10	0.4
29/09/2011 3:00	0.06	0.4
29/09/2011 4:00	0.03	0.4
29/09/2011 5:00	0.05	0.4
29/09/2011 6:00	0.06	0.4
29/09/2011 7:00	0.06	0.4
29/09/2011 8:00	0.11	0.5
29/09/2011 9:00	0.11	0.6
29/09/2011 10:00	0.18	0.6
29/09/2011 11:00	0.04	0.5
29/09/2011 12:00	0.04	0.4
29/09/2011 13:00	0.06	0.4
29/09/2011 14:00	0.04	0.4
29/09/2011 15:00	0.03	0.4
29/09/2011 16:00	0.01	0.4
29/09/2011 17:00	0.00	0.4
29/09/2011 18:00	0.01	0.4
29/09/2011 19:00	0.05	0.4
29/09/2011 20:00	0.06	0.4
29/09/2011 21:00	0.07	0.4
29/09/2011 22:00	0.08	0.4
29/09/2011 23:00	0.07	0.4
30/09/2011 0:00	0.07	0.4
30/09/2011 1:00	0.05	0.4



Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
30/09/2011 2:00	0.04	0.4
30/09/2011 3:00	0.05	0.4
30/09/2011 4:00	0.07	0.4
30/09/2011 5:00	0.05	0.4
30/09/2011 6:00	0.07	0.4
30/09/2011 7:00	0.07	0.4
30/09/2011 8:00	0.20	0.6
30/09/2011 9:00	0.22	0.7
30/09/2011 10:00	0.05	0.5
30/09/2011 11:00	0.10	0.5
30/09/2011 12:00	0.05	0.4
30/09/2011 13:00		
30/09/2011 14:00		
30/09/2011 15:00	0.06	0.4
30/09/2011 16:00	0.03	0.4
30/09/2011 17:00	0.02	0.4
30/09/2011 18:00	0.03	0.4
30/09/2011 19:00	0.03	0.5
30/09/2011 20:00	0.07	0.4
30/09/2011 21:00	0.09	0.4
30/09/2011 22:00	0.16	0.6
30/09/2011 23:00	0.13	0.6
01/10/2011 0:00	0.10	0.5
01/10/2011 1:00	0.07	0.5
01/10/2011 2:00	0.06	0.4
01/10/2011 3:00	0.07	0.4
01/10/2011 4:00	0.10	0.4
01/10/2011 5:00	0.06	0.4
01/10/2011 6:00	0.08	0.4
01/10/2011 7:00	0.14	0.4
01/10/2011 8:00	0.06	0.5
01/10/2011 9:00	0.07	0.4
01/10/2011 10:00	0.11	0.4
01/10/2011 11:00	0.20	0.7
01/10/2011 12:00	0.13	0.6
01/10/2011 13:00	0.11	0.6
01/10/2011 14:00	0.03	0.4
01/10/2011 15:00	0.02	0.4
01/10/2011 16:00	0.00	0.4
01/10/2011 17:00	0.00	0.4
01/10/2011 18:00	0.03	0.4
01/10/2011 19:00	0.07	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
01/10/2011 20:00	0.03	0.4
01/10/2011 21:00	0.03	0.4
01/10/2011 22:00	0.07	0.4
01/10/2011 23:00	0.05	0.4
02/10/2011 0:00	0.07	0.4
02/10/2011 1:00	0.06	0.4
02/10/2011 2:00	0.03	0.4
02/10/2011 3:00	0.06	0.4
02/10/2011 4:00	0.08	0.5
02/10/2011 5:00	0.07	0.4
02/10/2011 6:00	0.06	0.4
02/10/2011 7:00	0.07	0.4
02/10/2011 8:00	0.04	0.4
02/10/2011 9:00	0.07	0.4
02/10/2011 10:00	0.04	0.4
02/10/2011 11:00	0.05	0.4
02/10/2011 12:00	0.08	0.4
02/10/2011 13:00	0.03	0.4
02/10/2011 14:00	0.03	0.4
02/10/2011 15:00	0.02	0.4
02/10/2011 16:00	-0.01	0.4
02/10/2011 17:00	-0.01	0.4
02/10/2011 18:00	-0.01	0.4
02/10/2011 19:00	0.04	0.4
02/10/2011 20:00	0.06	0.4
02/10/2011 21:00	0.03	0.4
02/10/2011 22:00	0.03	0.4
02/10/2011 23:00	0.05	0.4
03/10/2011 0:00	0.05	0.4
03/10/2011 1:00	0.03	0.4
03/10/2011 2:00	0.05	0.4
03/10/2011 3:00	0.07	0.4
03/10/2011 4:00	0.04	0.4
03/10/2011 5:00	0.07	0.4
03/10/2011 6:00	0.03	0.4
03/10/2011 7:00	0.01	0.4
03/10/2011 8:00	0.89	1.6
03/10/2011 9:00	0.17	0.7
03/10/2011 10:00	0.02	0.4
03/10/2011 11:00	0.07	0.4
03/10/2011 12:00	0.11	0.5
03/10/2011 13:00	0.08	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
03/10/2011 14:00	0.03	0.4
03/10/2011 15:00	0.02	0.4
03/10/2011 16:00	-0.02	0.4
03/10/2011 17:00	0.00	0.4
03/10/2011 18:00	0.02	0.4
03/10/2011 19:00	0.00	0.4
03/10/2011 20:00	0.02	0.4
03/10/2011 21:00	0.02	0.4
03/10/2011 22:00	0.00	0.4
03/10/2011 23:00	0.03	0.4
04/10/2011 0:00	0.07	0.4
04/10/2011 1:00	0.03	0.4
04/10/2011 2:00	0.06	0.4
04/10/2011 3:00	0.07	0.4
04/10/2011 4:00	0.03	0.4
04/10/2011 5:00	0.06	0.4
04/10/2011 6:00	0.04	0.4
04/10/2011 7:00	0.07	0.4
04/10/2011 8:00	0.10	0.5
04/10/2011 9:00	0.14	0.4
04/10/2011 10:00	0.16	0.8
04/10/2011 11:00	0.14	0.7
04/10/2011 12:00	0.11	0.6
04/10/2011 13:00	0.06	0.4
04/10/2011 14:00	0.02	0.4
04/10/2011 15:00	0.04	0.4
04/10/2011 16:00	0.04	0.4
04/10/2011 17:00	0.02	0.4
04/10/2011 18:00	0.01	0.4
04/10/2011 19:00	-0.01	0.4
04/10/2011 20:00	0.07	0.5
04/10/2011 21:00	0.18	0.7
04/10/2011 22:00	0.36	0.7
04/10/2011 23:00	1.01	1.8
05/10/2011 0:00	0.39	1.5
05/10/2011 1:00	0.18	0.7
05/10/2011 2:00	0.10	0.5
05/10/2011 3:00	0.10	0.5
05/10/2011 4:00	0.07	0.4
05/10/2011 5:00	0.04	0.4
05/10/2011 6:00	0.03	0.4
05/10/2011 7:00	0.05	0.5

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
05/10/2011 8:00	0.11	0.4
05/10/2011 9:00	0.60	1.1
05/10/2011 10:00	0.52	1.5
05/10/2011 11:00	0.23	0.5
05/10/2011 12:00	0.31	0.9
05/10/2011 13:00	0.25	0.8
05/10/2011 14:00	0.06	0.6
05/10/2011 15:00	0.02	0.4
05/10/2011 16:00	0.03	0.4
05/10/2011 17:00	0.02	0.4
05/10/2011 18:00	0.02	0.4
05/10/2011 19:00	0.02	0.4
05/10/2011 20:00	0.03	0.4
05/10/2011 21:00	0.12	0.4
05/10/2011 22:00	0.42	1.1
05/10/2011 23:00	0.67	1.6
06/10/2011 0:00	0.29	1.1
06/10/2011 1:00	0.24	0.8
06/10/2011 2:00	0.21	0.8
06/10/2011 3:00	0.14	0.7
06/10/2011 4:00	0.11	0.7
06/10/2011 5:00	0.15	0.6
06/10/2011 6:00	0.24	0.7
06/10/2011 7:00	0.30	0.8
06/10/2011 8:00	0.29	0.9
06/10/2011 9:00	1.15	2.1
06/10/2011 10:00	0.55	1.5
06/10/2011 11:00	0.52	1.7
06/10/2011 12:00	0.16	0.6
06/10/2011 13:00	0.19	0.7
06/10/2011 14:00	0.15	0.6
06/10/2011 15:00	0.10	0.5
06/10/2011 16:00	0.00	0.4
06/10/2011 17:00	0.02	0.4
06/10/2011 18:00	-0.01	0.4
06/10/2011 19:00	0.00	0.4
06/10/2011 20:00	0.18	0.4
06/10/2011 21:00	0.07	0.7
06/10/2011 22:00	0.24	0.5
06/10/2011 23:00	0.27	1
07/10/2011 0:00	0.13	0.4
07/10/2011 1:00	0.04	0.5

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
07/10/2011 2:00	0.10	0.4
07/10/2011 3:00	0.09	0.5
07/10/2011 4:00	0.18	0.5
07/10/2011 5:00	0.20	0.8
07/10/2011 6:00	0.09	0.5
07/10/2011 7:00	0.08	0.4
07/10/2011 8:00	0.39	0.6
07/10/2011 9:00	0.40	1
07/10/2011 10:00	0.09	0.7
07/10/2011 11:00	0.11	0.6
07/10/2011 12:00		
07/10/2011 13:00	0.15	0.6
07/10/2011 14:00	0.11	0.6
07/10/2011 15:00	0.03	0.6
07/10/2011 16:00	0.03	0.4
07/10/2011 17:00	0.03	0.4
07/10/2011 18:00		
07/10/2011 19:00		
07/10/2011 20:00	0.04	0.4
07/10/2011 21:00	0.04	0.4
07/10/2011 22:00	0.04	0.4
07/10/2011 23:00	0.04	0.4
08/10/2011 0:00	0.03	0.4
08/10/2011 1:00	0.04	0.4
08/10/2011 2:00	0.03	0.4
08/10/2011 3:00	0.01	0.4
08/10/2011 4:00	-0.02	0.4
08/10/2011 5:00	-0.03	0.4
08/10/2011 6:00	0.05	0.4
08/10/2011 7:00	-0.02	0.4
08/10/2011 8:00	0.11	0.4
08/10/2011 9:00	0.09	0.4
08/10/2011 10:00	-0.01	0.4
08/10/2011 11:00	0.00	0.4
08/10/2011 12:00	0.02	0.4
08/10/2011 13:00	0.01	0.4
08/10/2011 14:00	-0.01	0.4
08/10/2011 15:00	-0.02	0.4
08/10/2011 16:00	0.05	0.4
08/10/2011 17:00	0.02	0.4
08/10/2011 18:00	0.07	0.4
08/10/2011 19:00	0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
08/10/2011 20:00	0.01	0.4
08/10/2011 21:00	0.02	0.4
08/10/2011 22:00	0.01	0.4
08/10/2011 23:00	0.07	0.4
09/10/2011 0:00	0.07	0.4
09/10/2011 1:00	0.07	0.4
09/10/2011 2:00	0.06	0.4
09/10/2011 3:00	0.44	0.7
09/10/2011 4:00	1.24	2.2
09/10/2011 5:00	0.37	1.3
09/10/2011 6:00	0.30	1.1
09/10/2011 7:00	0.07	0.7
09/10/2011 8:00	0.07	0.6
09/10/2011 9:00	0.07	1.1
09/10/2011 10:00	0.07	1
09/10/2011 11:00	0.07	0.4
09/10/2011 12:00	0.07	0.5
09/10/2011 13:00	0.07	0.4
09/10/2011 14:00	0.03	0.4
09/10/2011 15:00	-0.01	0.4
09/10/2011 16:00	-0.02	0.4
09/10/2011 17:00	-0.01	0.4
09/10/2011 18:00	-0.02	0.4
09/10/2011 19:00	-0.02	0.4
09/10/2011 20:00	-0.03	0.4
09/10/2011 21:00	-0.02	0.4
09/10/2011 22:00	-0.01	0.4
09/10/2011 23:00	-0.01	0.4
10/10/2011 0:00	0.03	0.4
10/10/2011 1:00	0.17	0.7
10/10/2011 2:00	0.05	0.5
10/10/2011 3:00	0.03	0.4
10/10/2011 4:00	0.02	0.4
10/10/2011 5:00	0.02	0.4
10/10/2011 6:00	0.04	0.5
10/10/2011 7:00	0.04	0.5
10/10/2011 8:00	0.11	0.5
10/10/2011 9:00	0.37	0.8
10/10/2011 10:00	1.17	0.5
10/10/2011 11:00	0.15	0.5
10/10/2011 12:00	0.14	0.6
10/10/2011 13:00	0.06	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
10/10/2011 14:00	0.03	0.4
10/10/2011 15:00	0.03	0.4
10/10/2011 16:00	0.03	0.4
10/10/2011 17:00	0.02	0.4
10/10/2011 18:00	-0.01	0.4
10/10/2011 19:00	0.01	0.4
10/10/2011 20:00	0.15	0.4
10/10/2011 21:00	0.08	0.6
10/10/2011 22:00	0.31	0.8
10/10/2011 23:00	0.53	1.1
11/10/2011 0:00	0.12	0.7
11/10/2011 1:00	0.22	1.1
11/10/2011 2:00	0.10	0.5
11/10/2011 3:00	0.02	0.4
11/10/2011 4:00	0.01	0.4
11/10/2011 5:00	0.04	0.4
11/10/2011 6:00	0.14	0.5
11/10/2011 7:00	0.16	0.6
11/10/2011 8:00	0.24	0.8
11/10/2011 9:00	0.19	0.8
11/10/2011 10:00	0.34	0.9
11/10/2011 11:00	0.24	
11/10/2011 12:00	0.24	0.7
11/10/2011 13:00	0.24	0.8
11/10/2011 14:00	0.14	0.8
11/10/2011 15:00	-0.02	0.5
11/10/2011 16:00	0.02	0.4
11/10/2011 17:00	0.02	0.4
11/10/2011 18:00	0.09	0.4
11/10/2011 19:00	0.01	0.4
11/10/2011 20:00	0.02	0.4
11/10/2011 21:00	0.11	0.4
11/10/2011 22:00	0.14	0.7
11/10/2011 23:00	0.24	0.5
12/10/2011 0:00	0.08	0.9
12/10/2011 1:00	0.03	0.4
12/10/2011 2:00	0.10	0.6
12/10/2011 3:00	0.09	0.4
12/10/2011 4:00	0.13	0.5
12/10/2011 5:00	0.11	0.6
12/10/2011 6:00	0.07	0.5
12/10/2011 7:00	0.07	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
12/10/2011 8:00	0.31	0.9
12/10/2011 9:00	0.24	0.8
12/10/2011 10:00	0.37	1.1
12/10/2011 11:00	0.18	0.8
12/10/2011 12:00	0.12	0.5
12/10/2011 13:00	0.11	0.5
12/10/2011 14:00	0.11	0.5
12/10/2011 15:00	0.07	0.4
12/10/2011 16:00	0.03	0.4
12/10/2011 17:00	0.02	0.4
12/10/2011 18:00	0.11	0.4
12/10/2011 19:00	0.14	0.4
12/10/2011 20:00	0.02	0.4
12/10/2011 21:00	0.01	0.4
12/10/2011 22:00	0.08	0.4
12/10/2011 23:00	0.06	0.4
13/10/2011 0:00	0.08	0.5
13/10/2011 1:00	0.06	0.4
13/10/2011 2:00	0.12	0.5
13/10/2011 3:00	0.07	0.4
13/10/2011 4:00	0.08	0.4
13/10/2011 5:00	0.11	0.6
13/10/2011 6:00	0.16	0.6
13/10/2011 7:00	0.19	0.6
13/10/2011 8:00	0.43	1
13/10/2011 9:00	0.86	1.4
13/10/2011 10:00	1.74	2.8
13/10/2011 11:00	0.41	1.7
13/10/2011 12:00	0.24	0.6
13/10/2011 13:00	0.18	0.8
13/10/2011 14:00	0.22	0.7
13/10/2011 15:00	0.12	0.7
13/10/2011 16:00	0.07	0.5
13/10/2011 17:00	0.02	0.9
13/10/2011 18:00	0.01	0.4
13/10/2011 19:00	0.07	0.4
13/10/2011 20:00	0.04	0.5
13/10/2011 21:00	0.01	0.4
13/10/2011 22:00	-0.02	0.4
13/10/2011 23:00	0.04	0.4
14/10/2011 0:00	0.18	0.6
14/10/2011 1:00	0.22	0.7



Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
14/10/2011 2:00	0.11	0.6
14/10/2011 3:00	0.10	0.5
14/10/2011 4:00	0.09	0.6
14/10/2011 5:00	0.07	0.6
14/10/2011 6:00	0.13	0.4
14/10/2011 7:00	0.19	0.7
14/10/2011 8:00	0.32	0.8
14/10/2011 9:00	1.19	1.7
14/10/2011 10:00	1.63	2.8
14/10/2011 11:00	0.70	2.1
14/10/2011 12:00	0.53	1.6
14/10/2011 13:00		
14/10/2011 14:00		
14/10/2011 15:00		
14/10/2011 16:00		
14/10/2011 17:00		
14/10/2011 18:00	0.01	0.4
14/10/2011 19:00	-0.02	0.4
14/10/2011 20:00	0.02	0.4
14/10/2011 21:00	0.02	0.4
14/10/2011 22:00	0.07	0.5
14/10/2011 23:00	0.10	0.5
15/10/2011 0:00	0.11	0.5
15/10/2011 1:00	0.16	0.6
15/10/2011 2:00	0.13	0.6
15/10/2011 3:00	0.13	0.6
15/10/2011 4:00	0.16	0.6
15/10/2011 5:00	0.12	0.6
15/10/2011 6:00	0.13	0.5
15/10/2011 7:00	0.20	0.7
15/10/2011 8:00	0.08	0.5
15/10/2011 9:00	0.07	0.5
15/10/2011 10:00	0.02	0.4
15/10/2011 11:00	0.03	0.4
15/10/2011 12:00	0.11	0.6
15/10/2011 13:00	0.05	0.4
15/10/2011 14:00	0.03	0.4
15/10/2011 15:00	-0.01	0.4
15/10/2011 16:00	-0.02	0.4
15/10/2011 17:00	-0.02	0.4
15/10/2011 18:00	-0.02	0.4
15/10/2011 19:00	-0.01	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
15/10/2011 20:00	0.00	0.4
15/10/2011 21:00	0.02	0.4
15/10/2011 22:00	0.05	0.4
15/10/2011 23:00	0.10	0.5
16/10/2011 0:00	0.06	0.5
16/10/2011 1:00	0.11	0.4
16/10/2011 2:00	0.07	0.5
16/10/2011 3:00	0.04	0.4
16/10/2011 4:00	0.03	0.4
16/10/2011 5:00	0.07	0.4
16/10/2011 6:00	0.07	0.4
16/10/2011 7:00	0.05	0.4
16/10/2011 8:00	0.02	0.4
16/10/2011 9:00	0.02	0.4
16/10/2011 10:00	0.05	0.4
16/10/2011 11:00	0.07	0.4
16/10/2011 12:00	0.07	0.4
16/10/2011 13:00	0.04	0.4
16/10/2011 14:00	0.03	0.4
16/10/2011 15:00	0.03	0.4
16/10/2011 16:00	0.01	0.4
16/10/2011 17:00	0.00	0.4
16/10/2011 18:00	0.00	0.4
16/10/2011 19:00	0.01	0.4
16/10/2011 20:00	0.02	0.4
16/10/2011 21:00	0.03	0.4
16/10/2011 22:00	0.02	0.4
16/10/2011 23:00	0.05	0.4
17/10/2011 0:00	0.07	0.5
17/10/2011 1:00	0.07	0.4
17/10/2011 2:00	0.05	0.5
17/10/2011 3:00	0.08	0.5
17/10/2011 4:00	0.06	0.4
17/10/2011 5:00	0.07	0.4
17/10/2011 6:00	0.07	0.4
17/10/2011 7:00	0.07	0.4
17/10/2011 8:00	0.10	0.5
17/10/2011 9:00	0.17	0.6
17/10/2011 10:00	0.32	1
17/10/2011 11:00	0.13	0.6
17/10/2011 12:00	0.08	0.6
17/10/2011 13:00	0.06	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
17/10/2011 14:00	0.15	0.6
17/10/2011 15:00	0.05	0.6
17/10/2011 16:00	-0.02	0.4
17/10/2011 17:00	-0.02	0.4
17/10/2011 18:00	0.00	0.4
17/10/2011 19:00	0.01	0.4
17/10/2011 20:00	0.04	0.4
17/10/2011 21:00	0.08	0.4
17/10/2011 22:00	0.10	0.6
17/10/2011 23:00	0.10	0.6
18/10/2011 0:00	0.11	0.6
18/10/2011 1:00	0.07	0.6
18/10/2011 2:00	0.04	0.4
18/10/2011 3:00	0.07	0.5
18/10/2011 4:00	0.06	0.4
18/10/2011 5:00	0.07	0.5
18/10/2011 6:00	0.09	0.4
18/10/2011 7:00	0.07	0.4
18/10/2011 8:00	0.15	0.6
18/10/2011 9:00	0.27	0.8
18/10/2011 10:00	0.11	0.7
18/10/2011 11:00	0.03	0.4
18/10/2011 12:00	0.02	0.4
18/10/2011 13:00	0.07	0.4
18/10/2011 14:00	0.00	0.5
18/10/2011 15:00	0.01	0.4
18/10/2011 16:00	0.00	0.4
18/10/2011 17:00	0.02	0.5
18/10/2011 18:00	0.00	0.4
18/10/2011 19:00	0.00	0.4
18/10/2011 20:00	0.08	0.5
18/10/2011 21:00	0.17	0.5
18/10/2011 22:00	0.50	1.1
18/10/2011 23:00	0.42	1.3
19/10/2011 0:00	0.14	0.6
19/10/2011 1:00	0.13	0.6
19/10/2011 2:00	0.05	0.5
19/10/2011 3:00	0.09	0.4
19/10/2011 4:00	0.12	0.6
19/10/2011 5:00	0.11	0.6
19/10/2011 6:00	0.13	0.6
19/10/2011 7:00	0.22	0.6

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
19/10/2011 8:00	0.20	0.8
19/10/2011 9:00	0.61	1.2
19/10/2011 10:00	1.26	1.8
19/10/2011 11:00	0.54	2.1
19/10/2011 12:00	0.15	0.6
19/10/2011 13:00	0.20	0.6
19/10/2011 14:00	0.06	0.6
19/10/2011 15:00	0.03	0.4
19/10/2011 16:00	0.06	0.5
19/10/2011 17:00	0.01	0.4
19/10/2011 18:00	0.01	0.5
19/10/2011 19:00	0.00	0.4
19/10/2011 20:00	0.05	0.4
19/10/2011 21:00	0.02	0.7
19/10/2011 22:00	0.02	1.1
19/10/2011 23:00	0.10	0.4
20/10/2011 0:00	0.03	0.4
20/10/2011 1:00	0.26	0.5
20/10/2011 2:00	0.02	0.6
20/10/2011 3:00	0.10	0.5
20/10/2011 4:00	0.11	0.5
20/10/2011 5:00	0.11	0.6
20/10/2011 6:00	0.12	0.5
20/10/2011 7:00	0.24	0.5
20/10/2011 8:00	1.45	0.6
20/10/2011 9:00	1.00	2.2
20/10/2011 10:00	0.20	2.4
20/10/2011 11:00	0.13	0.7
20/10/2011 12:00	0.13	0.7
20/10/2011 13:00	0.11	
20/10/2011 14:00	0.02	0.4
20/10/2011 15:00	0.02	0.4
20/10/2011 16:00	0.00	0.4
20/10/2011 17:00	0.00	0.4
20/10/2011 18:00	0.01	0.4
20/10/2011 19:00	0.02	0.4
20/10/2011 20:00	0.02	0.4
20/10/2011 21:00	0.07	0.4
20/10/2011 22:00	0.11	0.6
20/10/2011 23:00	0.17	0.6
21/10/2011 0:00	0.10	0.6
21/10/2011 1:00	0.07	0.5

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
21/10/2011 2:00	0.06	0.4
21/10/2011 3:00	0.04	0.4
21/10/2011 4:00	0.03	0.4
21/10/2011 5:00	0.07	0.4
21/10/2011 6:00	0.08	0.4
21/10/2011 7:00	0.08	0.4
21/10/2011 8:00	0.07	0.4
21/10/2011 9:00	0.11	0.5
21/10/2011 10:00	0.15	0.5
21/10/2011 11:00	0.09	0.5
21/10/2011 12:00	0.09	0.4
21/10/2011 13:00		
21/10/2011 14:00		
21/10/2011 15:00		
21/10/2011 16:00	0.02	0.4
21/10/2011 17:00	0.01	0.4
21/10/2011 18:00	0.02	0.4
21/10/2011 19:00	0.00	0.4
21/10/2011 20:00	0.09	0.4
21/10/2011 21:00	0.07	0.5
21/10/2011 22:00	0.09	0.5
21/10/2011 23:00	0.09	0.4
22/10/2011 0:00	0.03	0.4
22/10/2011 1:00	0.02	0.4
22/10/2011 2:00	0.05	0.4
22/10/2011 3:00	0.03	0.4
22/10/2011 4:00	0.03	0.4
22/10/2011 5:00	0.04	0.4
22/10/2011 6:00	0.02	0.4
22/10/2011 7:00	0.00	0.4
22/10/2011 8:00	0.22	0.5
22/10/2011 9:00	0.07	0.7
22/10/2011 10:00	0.11	0.5
22/10/2011 11:00	0.67	1.1
22/10/2011 12:00	0.11	0.9
22/10/2011 13:00	0.03	0.4
22/10/2011 14:00	0.03	0.4
22/10/2011 15:00	0.02	0.4
22/10/2011 16:00	0.07	0.4
22/10/2011 17:00	-0.01	0.5
22/10/2011 18:00	0.00	0.4
22/10/2011 19:00	0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
22/10/2011 20:00	0.03	0.4
22/10/2011 21:00	0.02	0.4
22/10/2011 22:00	0.07	0.4
22/10/2011 23:00	0.03	0.4
23/10/2011 0:00	0.07	0.4
23/10/2011 1:00	0.06	0.4
23/10/2011 2:00	0.02	0.4
23/10/2011 3:00	0.03	0.4
23/10/2011 4:00	0.04	0.4
23/10/2011 5:00	0.03	0.4
23/10/2011 6:00	0.04	0.4
23/10/2011 7:00	0.04	0.4
23/10/2011 8:00	0.03	0.4
23/10/2011 9:00	0.07	0.5
23/10/2011 10:00	0.06	0.4
23/10/2011 11:00	0.05	0.4
23/10/2011 12:00	0.04	0.5
23/10/2011 13:00	0.01	0.4
23/10/2011 14:00	0.00	0.4
23/10/2011 15:00	0.01	0.4
23/10/2011 16:00	-0.01	0.4
23/10/2011 17:00	0.00	0.4
23/10/2011 18:00	0.00	0.4
23/10/2011 19:00	0.00	0.4
23/10/2011 20:00	-0.01	0.4
23/10/2011 21:00	-0.01	0.4
23/10/2011 22:00	0.00	0.4
23/10/2011 23:00	-0.02	0.4
24/10/2011 0:00	-0.02	0.4
24/10/2011 1:00	0.02	0.4
24/10/2011 2:00	0.07	0.5
24/10/2011 3:00	0.03	0.4
24/10/2011 4:00	0.03	0.4
24/10/2011 5:00	0.04	0.4
24/10/2011 6:00	0.04	0.4
24/10/2011 7:00	0.04	0.4
24/10/2011 8:00	0.04	0.5
24/10/2011 9:00	0.04	0.6
24/10/2011 10:00	0.22	1
24/10/2011 11:00	0.22	1.2
24/10/2011 12:00	0.35	1.3
24/10/2011 13:00	0.22	0.9

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
24/10/2011 14:00	0.09	0.6
24/10/2011 15:00	0.28	0.7
24/10/2011 16:00	0.22	0.7
24/10/2011 17:00	0.23	1
24/10/2011 18:00	0.27	0.8
24/10/2011 19:00	0.13	0.7
24/10/2011 20:00	0.22	0.9
24/10/2011 21:00	0.35	0.5
24/10/2011 22:00	0.05	0.9
24/10/2011 23:00	0.00	0.4
25/10/2011 0:00	0.00	0.4
25/10/2011 1:00	0.00	0.4
25/10/2011 2:00	0.15	0.4
25/10/2011 3:00	0.22	0.7
25/10/2011 4:00	0.15	0.8
25/10/2011 5:00	0.00	0.4
25/10/2011 6:00	0.00	0.4
25/10/2011 7:00	0.03	0.4
25/10/2011 8:00	0.10	0.5
25/10/2011 9:00	0.11	0.8
25/10/2011 10:00	1.01	1.7
25/10/2011 11:00	0.05	1.1
25/10/2011 12:00	0.07	0.4
25/10/2011 13:00	0.07	0.4
25/10/2011 14:00	0.03	0.4
25/10/2011 15:00	0.02	0.4
25/10/2011 16:00	0.01	0.4
25/10/2011 17:00	0.02	0.4
25/10/2011 18:00	0.00	0.4
25/10/2011 19:00	0.01	0.4
25/10/2011 20:00	0.04	0.4
25/10/2011 21:00	0.20	0.6
25/10/2011 22:00	0.54	1.2
25/10/2011 23:00	0.08	0.8
26/10/2011 0:00	0.02	0.4
26/10/2011 1:00	0.10	0.4
26/10/2011 2:00	0.08	0.5
26/10/2011 3:00	0.07	0.5
26/10/2011 4:00	0.09	0.4
26/10/2011 5:00	0.06	0.5
26/10/2011 6:00	0.04	0.4
26/10/2011 7:00	0.02	0.5

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
26/10/2011 8:00	0.13	0.7
26/10/2011 9:00	0.73	1
26/10/2011 10:00	0.36	1.8
26/10/2011 11:00	0.19	0.7
26/10/2011 12:00	0.15	0.7
26/10/2011 13:00	0.07	0.6
26/10/2011 14:00	0.07	0.6
26/10/2011 15:00	0.15	0.6
26/10/2011 16:00	0.02	0.5
26/10/2011 17:00	0.00	0.4
26/10/2011 18:00	0.00	0.4
26/10/2011 19:00	0.01	0.4
26/10/2011 20:00	0.20	0.7
26/10/2011 21:00	0.20	0.5
26/10/2011 22:00	0.29	1.1
26/10/2011 23:00	0.10	0.6
27/10/2011 0:00	0.34	0.7
27/10/2011 1:00	0.45	1.4
27/10/2011 2:00	0.23	0.7
27/10/2011 3:00	0.12	0.6
27/10/2011 4:00	0.58	0.9
27/10/2011 5:00	0.72	1.7
27/10/2011 6:00	0.46	1.4
27/10/2011 7:00	0.33	1.2
27/10/2011 8:00	0.46	1.1
27/10/2011 9:00	0.30	0.9
27/10/2011 10:00	0.36	1.1
27/10/2011 11:00	0.36	1.1
27/10/2011 12:00	0.15	0.9
27/10/2011 13:00	0.61	0.5
27/10/2011 14:00	0.24	1.5
27/10/2011 15:00	0.02	0.6
27/10/2011 16:00	0.01	0.4
27/10/2011 17:00	0.06	0.5
27/10/2011 18:00	0.07	0.4
27/10/2011 19:00	0.14	0.7
27/10/2011 20:00	0.10	0.6
27/10/2011 21:00	0.30	0.9
27/10/2011 22:00	0.04	0.4
27/10/2011 23:00	0.18	0.7
28/10/2011 0:00	0.26	0.8
28/10/2011 1:00	0.17	0.8



Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
28/10/2011 2:00	0.20	0.6
28/10/2011 3:00	0.07	0.6
28/10/2011 4:00	0.08	0.4
28/10/2011 5:00	0.43	1.2
28/10/2011 6:00	0.07	0.5
28/10/2011 7:00	0.09	0.4
28/10/2011 8:00	0.03	0.5
28/10/2011 9:00	0.02	0.4
28/10/2011 10:00	0.09	0.5
28/10/2011 11:00	0.05	0.5
28/10/2011 12:00	0.02	0.4
28/10/2011 13:00		
28/10/2011 14:00		
28/10/2011 15:00		
28/10/2011 16:00	0.08	0.7
28/10/2011 17:00	0.07	0.6
28/10/2011 18:00	0.02	0.4
28/10/2011 19:00	0.01	0.4
28/10/2011 20:00	0.06	0.4
28/10/2011 21:00	0.10	0.5
28/10/2011 22:00	0.02	0.4
28/10/2011 23:00	0.03	0.4
29/10/2011 0:00	0.01	0.4
29/10/2011 1:00	0.00	
29/10/2011 2:00	0.00	
29/10/2011 3:00	-0.01	
29/10/2011 4:00	0.00	
29/10/2011 5:00	0.00	
29/10/2011 6:00	-0.01	
29/10/2011 7:00	-0.02	
29/10/2011 8:00	0.00	
29/10/2011 9:00	0.00	
29/10/2011 10:00	0.01	
29/10/2011 11:00	0.00	
29/10/2011 12:00	0.02	
29/10/2011 13:00	0.00	
29/10/2011 14:00	0.02	
29/10/2011 15:00	0.01	
29/10/2011 16:00	-0.01	
29/10/2011 17:00	-0.02	
29/10/2011 18:00	-0.02	
29/10/2011 19:00	-0.03	

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
29/10/2011 20:00	-0.03	
29/10/2011 21:00	0.02	
29/10/2011 22:00	-0.03	
29/10/2011 23:00	-0.01	
30/10/2011 0:00	-0.01	
30/10/2011 1:00	-0.02	
30/10/2011 2:00	0.00	
30/10/2011 3:00	-0.01	
30/10/2011 4:00	-0.02	
30/10/2011 5:00	0.00	
30/10/2011 6:00	-0.01	
30/10/2011 7:00	0.00	
30/10/2011 8:00	-0.01	
30/10/2011 9:00	0.03	
30/10/2011 10:00	0.08	
30/10/2011 11:00	0.01	
30/10/2011 12:00	-0.02	
30/10/2011 13:00	-0.02	
30/10/2011 14:00	0.00	
30/10/2011 15:00	0.00	
30/10/2011 16:00	0.02	
30/10/2011 17:00	0.02	
30/10/2011 18:00	0.04	
30/10/2011 19:00	0.04	
30/10/2011 20:00	0.06	
30/10/2011 21:00	0.07	
30/10/2011 22:00	0.07	
30/10/2011 23:00	0.11	
31/10/2011 0:00	0.07	
31/10/2011 1:00	0.11	
31/10/2011 2:00	0.14	
31/10/2011 3:00	0.03	
31/10/2011 4:00	0.01	
31/10/2011 5:00	0.04	
31/10/2011 6:00	0.07	
31/10/2011 7:00	0.07	
31/10/2011 8:00	0.10	
31/10/2011 9:00	0.10	
31/10/2011 10:00	0.23	
31/10/2011 11:00	0.14	
31/10/2011 12:00	0.15	
31/10/2011 13:00	0.08	

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
31/10/2011 14:00	0.04	
31/10/2011 15:00	0.02	
31/10/2011 16:00	0.02	
31/10/2011 17:00	0.06	
31/10/2011 18:00	0.13	
31/10/2011 19:00	0.08	
31/10/2011 20:00	0.07	
31/10/2011 21:00	0.44	
31/10/2011 22:00	0.06	
31/10/2011 23:00	0.04	
01/11/2011 0:00	0.05	
01/11/2011 1:00	0.33	
01/11/2011 2:00	0.09	
01/11/2011 3:00	0.21	
01/11/2011 4:00	0.08	
01/11/2011 5:00	0.11	
01/11/2011 6:00	0.03	
01/11/2011 7:00	0.11	
01/11/2011 8:00	0.07	
01/11/2011 9:00	0.07	
01/11/2011 10:00	0.05	
01/11/2011 11:00	0.05	
01/11/2011 12:00	0.03	
01/11/2011 13:00	0.03	
01/11/2011 14:00	0.00	
01/11/2011 15:00	0.00	
01/11/2011 16:00	0.00	
01/11/2011 17:00	0.00	
01/11/2011 18:00	0.00	
01/11/2011 19:00	0.01	
01/11/2011 20:00	0.04	
01/11/2011 21:00	0.02	
01/11/2011 22:00	0.03	
01/11/2011 23:00	0.00	
02/11/2011 0:00	0.01	
02/11/2011 1:00	0.04	
02/11/2011 2:00	0.07	
02/11/2011 3:00	0.08	
02/11/2011 4:00	0.05	
02/11/2011 5:00	0.03	
02/11/2011 6:00	0.05	
02/11/2011 7:00	0.03	

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
02/11/2011 8:00	0.06	
02/11/2011 9:00	0.12	
02/11/2011 10:00	0.07	
02/11/2011 11:00	0.19	
02/11/2011 12:00	0.21	
02/11/2011 13:00	0.21	
02/11/2011 14:00	0.16	
02/11/2011 15:00	0.17	
02/11/2011 16:00	0.15	
02/11/2011 17:00	0.10	
02/11/2011 18:00	0.19	
02/11/2011 19:00	0.30	
02/11/2011 20:00	0.37	
02/11/2011 21:00	0.41	
02/11/2011 22:00	0.43	
02/11/2011 23:00	0.26	
03/11/2011 0:00	0.15	
03/11/2011 1:00	0.14	
03/11/2011 2:00	0.63	
03/11/2011 3:00	0.33	
03/11/2011 4:00	0.17	
03/11/2011 5:00	0.14	
03/11/2011 6:00	0.11	
03/11/2011 7:00	0.19	
03/11/2011 8:00	0.31	
03/11/2011 9:00	0.46	
03/11/2011 10:00	0.56	
03/11/2011 11:00	0.16	
03/11/2011 12:00	0.02	
03/11/2011 13:00	0.00	
03/11/2011 14:00	0.04	
03/11/2011 15:00	-0.01	
03/11/2011 16:00	0.11	
03/11/2011 17:00	0.32	
03/11/2011 18:00	0.17	
03/11/2011 19:00	0.10	
03/11/2011 20:00	0.35	
03/11/2011 21:00	0.04	
03/11/2011 22:00	0.94	
03/11/2011 23:00	0.43	
04/11/2011 0:00	0.22	
04/11/2011 1:00	0.02	

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
04/11/2011 2:00	0.01	
04/11/2011 3:00	0.06	
04/11/2011 4:00	-0.01	
04/11/2011 5:00	0.00	
04/11/2011 6:00	-0.01	
04/11/2011 7:00	0.05	
04/11/2011 8:00	0.17	
04/11/2011 9:00	0.08	
04/11/2011 10:00	0.16	
04/11/2011 11:00	0.07	
04/11/2011 12:00	0.13	0.6
04/11/2011 13:00	0.13	0.5
04/11/2011 14:00		
04/11/2011 15:00		
04/11/2011 16:00		
04/11/2011 17:00	0.04	0.4
04/11/2011 18:00	0.14	0.4
04/11/2011 19:00	0.03	0.6
04/11/2011 20:00	0.02	0.4
04/11/2011 21:00	0.47	0.4
04/11/2011 22:00	0.03	1.1
04/11/2011 23:00	0.06	0.4
05/11/2011 0:00	0.01	0.4
05/11/2011 1:00	-0.01	0.4
05/11/2011 2:00	0.01	0.4
05/11/2011 3:00	0.01	0.4
05/11/2011 4:00	0.01	0.4
05/11/2011 5:00	0.00	0.4
05/11/2011 6:00	0.03	0.4
05/11/2011 7:00	0.37	0.4
05/11/2011 8:00	0.03	1.1
05/11/2011 9:00	0.02	0.4
05/11/2011 10:00	0.00	0.4
05/11/2011 11:00	0.17	0.4
05/11/2011 12:00	0.05	0.8
05/11/2011 13:00	0.02	0.4
05/11/2011 14:00	0.00	0.4
05/11/2011 15:00	0.00	0.4
05/11/2011 16:00	0.00	0.4
05/11/2011 17:00	-0.01	0.4
05/11/2011 18:00	0.00	0.4
05/11/2011 19:00	0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
05/11/2011 20:00	0.02	0.4
05/11/2011 21:00	0.06	0.4
05/11/2011 22:00	0.00	0.4
05/11/2011 23:00	0.00	0.4
06/11/2011 0:00	0.00	0.4
06/11/2011 1:00	0.00	0.4
06/11/2011 2:00	0.00	0.4
06/11/2011 3:00	0.00	0.4
06/11/2011 4:00	0.00	0.4
06/11/2011 5:00	0.00	0.4
06/11/2011 6:00	0.00	0.4
06/11/2011 7:00	0.00	0.4
06/11/2011 8:00	0.00	0.4
06/11/2011 9:00	0.05	0.4
06/11/2011 10:00	0.00	0.4
06/11/2011 11:00	0.00	0.4
06/11/2011 12:00	0.00	0.4
06/11/2011 13:00	0.00	0.4
06/11/2011 14:00	0.24	0.4
06/11/2011 15:00	0.01	0.4
06/11/2011 16:00	0.00	0.4
06/11/2011 17:00	0.00	0.4
06/11/2011 18:00	0.00	0.4
06/11/2011 19:00	0.00	0.4
06/11/2011 20:00	0.00	0.4
06/11/2011 21:00	0.00	0.4
06/11/2011 22:00	0.00	0.4
06/11/2011 23:00	0.00	0.4
07/11/2011 0:00	0.00	0.4
07/11/2011 1:00	0.00	0.4
07/11/2011 2:00	0.00	0.4
07/11/2011 3:00	0.00	0.4
07/11/2011 4:00	0.00	0.4
07/11/2011 5:00	0.00	0.4
07/11/2011 6:00	0.00	0.4
07/11/2011 7:00	0.01	0.4
07/11/2011 8:00	0.03	0.4
07/11/2011 9:00	0.12	0.5
07/11/2011 10:00	0.03	0.4
07/11/2011 11:00	0.03	0.5
07/11/2011 12:00	0.03	0.4
07/11/2011 13:00	0.03	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
07/11/2011 14:00	0.03	0.4
07/11/2011 15:00	0.03	0.4
07/11/2011 16:00	0.06	0.4
07/11/2011 17:00	0.15	0.5
07/11/2011 18:00	0.09	0.7
07/11/2011 19:00	0.18	0.5
07/11/2011 20:00	0.11	0.7
07/11/2011 21:00	0.12	0.6
07/11/2011 22:00	0.06	0.5
07/11/2011 23:00	0.04	0.4
08/11/2011 0:00	0.13	0.4
08/11/2011 1:00	0.23	0.9
08/11/2011 2:00	0.10	0.5
08/11/2011 3:00	0.07	0.5
08/11/2011 4:00	0.10	0.4
08/11/2011 5:00	0.11	0.6
08/11/2011 6:00	0.09	0.5
08/11/2011 7:00	0.08	0.5
08/11/2011 8:00	0.59	0.8
08/11/2011 9:00	0.65	1.9
08/11/2011 10:00	1.56	1.1
08/11/2011 11:00	0.27	2.6
08/11/2011 12:00	0.11	0.5
08/11/2011 13:00	0.09	0.6
08/11/2011 14:00	0.05	0.4
08/11/2011 15:00	0.03	0.5
08/11/2011 16:00	0.02	0.4
08/11/2011 17:00	0.07	0.4
08/11/2011 18:00	0.50	0.7
08/11/2011 19:00	0.09	1.7
08/11/2011 20:00	0.03	0.4
08/11/2011 21:00	0.07	0.4
08/11/2011 22:00	0.43	0.6
08/11/2011 23:00	2.33	3.3
09/11/2011 0:00	0.59	1.6
09/11/2011 1:00	0.28	1.3
09/11/2011 2:00	0.11	0.9
09/11/2011 3:00	0.05	0.5
09/11/2011 4:00	0.04	0.4
09/11/2011 5:00	0.03	0.4
09/11/2011 6:00	0.19	0.6
09/11/2011 7:00	0.73	1

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
09/11/2011 8:00	1.44	2.7
09/11/2011 9:00	0.88	2.5
09/11/2011 10:00	0.11	0.5
09/11/2011 11:00	0.05	0.4
09/11/2011 12:00	0.04	0.4
09/11/2011 13:00	0.03	0.4
09/11/2011 14:00	0.03	0.4
09/11/2011 15:00	0.03	0.4
09/11/2011 16:00	0.04	0.4
09/11/2011 17:00	0.04	0.4
09/11/2011 18:00	0.09	0.5
09/11/2011 19:00	0.11	0.6
09/11/2011 20:00	0.07	0.6
09/11/2011 21:00	0.03	0.5
09/11/2011 22:00	0.08	0.5
09/11/2011 23:00	0.07	0.5
10/11/2011 0:00	0.20	0.8
10/11/2011 1:00	0.20	0.8
10/11/2011 2:00	0.15	0.6
10/11/2011 3:00	0.15	0.6
10/11/2011 4:00	0.16	0.7
10/11/2011 5:00	0.08	0.5
10/11/2011 6:00	0.15	0.6
10/11/2011 7:00	0.17	0.7
10/11/2011 8:00	1.59	1.2
10/11/2011 9:00	0.80	3.2
10/11/2011 10:00	0.40	1.5
10/11/2011 11:00	0.26	0.7
10/11/2011 12:00	0.63	1.1
10/11/2011 13:00		
10/11/2011 14:00		
10/11/2011 15:00		
10/11/2011 16:00	0.13	0.6
10/11/2011 17:00	0.09	0.6
10/11/2011 18:00	0.24	0.4
10/11/2011 19:00	0.22	1
10/11/2011 20:00	0.36	0.7
10/11/2011 21:00	0.12	0.9
10/11/2011 22:00	0.06	0.4
10/11/2011 23:00	0.46	1.2
11/11/2011 0:00	0.18	0.5
11/11/2011 1:00	0.17	0.8



Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
11/11/2011 2:00	0.11	0.5
11/11/2011 3:00	0.19	0.8
11/11/2011 4:00	0.07	0.5
11/11/2011 5:00	0.07	0.4
11/11/2011 6:00	0.07	0.4
11/11/2011 7:00	0.12	0.6
11/11/2011 8:00	0.17	0.7
11/11/2011 9:00	0.76	0.8
11/11/2011 10:00	0.18	1.8
11/11/2011 11:00	0.37	0.9
11/11/2011 12:00	0.29	1
11/11/2011 13:00	0.20	0.7
11/11/2011 14:00	0.15	0.7
11/11/2011 15:00	0.14	0.6
11/11/2011 16:00	0.11	0.6
11/11/2011 17:00	0.09	0.6
11/11/2011 18:00	0.11	0.5
11/11/2011 19:00	0.23	0.7
11/11/2011 20:00	0.20	0.9
11/11/2011 21:00	0.19	0.8
11/11/2011 22:00	0.28	0.9
11/11/2011 23:00	0.26	0.8
12/11/2011 0:00	0.18	0.9
12/11/2011 1:00	0.21	0.6
12/11/2011 2:00	0.41	1
12/11/2011 3:00	0.17	1
12/11/2011 4:00	0.11	0.6
12/11/2011 5:00	0.18	0.6
12/11/2011 6:00	0.33	0.9
12/11/2011 7:00	0.27	1
12/11/2011 8:00	0.29	0.8
12/11/2011 9:00	0.23	0.9
12/11/2011 10:00	1.59	2
12/11/2011 11:00	0.99	2.6
12/11/2011 12:00	0.23	1.1
12/11/2011 13:00	0.20	0.8
12/11/2011 14:00	0.15	0.7
12/11/2011 15:00	0.15	0.7
12/11/2011 16:00	0.07	0.5
12/11/2011 17:00	0.07	0.4
12/11/2011 18:00	0.07	0.4
12/11/2011 19:00	0.08	0.5

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
12/11/2011 20:00	0.09	0.5
12/11/2011 21:00	0.07	0.4
12/11/2011 22:00	0.07	0.4
12/11/2011 23:00	0.04	0.4
13/11/2011 0:00	0.03	0.4
13/11/2011 1:00	0.03	0.4
13/11/2011 2:00	0.03	0.4
13/11/2011 3:00	0.04	0.4
13/11/2011 4:00	0.03	0.4
13/11/2011 5:00	0.03	0.4
13/11/2011 6:00	0.03	0.4
13/11/2011 7:00	0.03	0.4
13/11/2011 8:00	0.02	0.4
13/11/2011 9:00	0.02	0.4
13/11/2011 10:00	0.03	0.4
13/11/2011 11:00	0.05	0.4
13/11/2011 12:00	0.03	0.4
13/11/2011 13:00	0.03	0.4
13/11/2011 14:00	0.03	0.4
13/11/2011 15:00	0.03	0.4
13/11/2011 16:00	0.02	0.4
13/11/2011 17:00	0.01	0.4
13/11/2011 18:00	0.02	0.4
13/11/2011 19:00	0.05	0.5
13/11/2011 20:00	0.02	0.4
13/11/2011 21:00	0.03	0.4
13/11/2011 22:00	0.03	0.4
13/11/2011 23:00	0.03	0.4
14/11/2011 0:00	0.02	0.4
14/11/2011 1:00	0.02	0.4
14/11/2011 2:00	0.02	0.4
14/11/2011 3:00	0.01	0.4
14/11/2011 4:00	0.00	0.4
14/11/2011 5:00	0.00	0.4
14/11/2011 6:00	0.02	0.4
14/11/2011 7:00	0.00	0.4
14/11/2011 8:00	0.02	0.4
14/11/2011 9:00	0.07	0.5
14/11/2011 10:00	0.07	0.5
14/11/2011 11:00	0.11	0.6
14/11/2011 12:00	0.14	0.6
14/11/2011 13:00	0.11	0.6

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
14/11/2011 14:00	0.08	0.6
14/11/2011 15:00	0.08	0.5
14/11/2011 16:00	0.08	0.5
14/11/2011 17:00	0.05	0.5
14/11/2011 18:00	0.11	0.6
14/11/2011 19:00	0.12	0.6
14/11/2011 20:00	0.11	0.6
14/11/2011 21:00	0.14	0.6
14/11/2011 22:00	0.09	0.6
14/11/2011 23:00	0.93	1.2
15/11/2011 0:00	0.15	1.4
15/11/2011 1:00	0.14	0.7
15/11/2011 2:00	0.13	0.5
15/11/2011 3:00	0.25	0.8
15/11/2011 4:00	0.10	0.7
15/11/2011 5:00	0.07	0.4
15/11/2011 6:00	0.07	0.5
15/11/2011 7:00	0.02	0.5
15/11/2011 8:00	0.19	0.7
15/11/2011 9:00	0.05	0.5
15/11/2011 10:00	0.03	0.4
15/11/2011 11:00	0.03	0.4
15/11/2011 12:00	0.03	0.4
15/11/2011 13:00	0.01	0.4
15/11/2011 14:00	0.03	0.4
15/11/2011 15:00	0.00	0.4
15/11/2011 16:00	0.00	0.4
15/11/2011 17:00	0.01	0.4
15/11/2011 18:00	0.03	0.4
15/11/2011 19:00	0.03	0.4
15/11/2011 20:00	0.43	1
15/11/2011 21:00	0.08	0.5
15/11/2011 22:00	0.05	0.6
15/11/2011 23:00	0.53	1.2
16/11/2011 0:00	0.19	1
16/11/2011 1:00	0.20	0.6
16/11/2011 2:00	0.11	0.7
16/11/2011 3:00	0.04	0.4
16/11/2011 4:00	0.06	0.4
16/11/2011 5:00	0.07	1
16/11/2011 6:00	0.05	0.5
16/11/2011 7:00	0.02	0.4

Fecha y hora	Concentración de benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Analizador I	Analizador II
16/11/2011 8:00	0.10	0.4
16/11/2011 9:00	1.82	1.5
16/11/2011 10:00	0.43	2.7
16/11/2011 11:00	0.08	0.4
16/11/2011 12:00	0.06	0.5
16/11/2011 13:00	0.03	0.4
16/11/2011 14:00	0.03	0.4
16/11/2011 15:00	0.02	0.4
16/11/2011 16:00	0.01	0.4
16/11/2011 17:00	0.00	0.4
16/11/2011 18:00	0.01	0.4
16/11/2011 19:00	0.08	0.4
16/11/2011 20:00	0.14	0.6
16/11/2011 21:00	0.11	2.3
16/11/2011 22:00	0.63	1.1
16/11/2011 23:00	0.55	1.9
17/11/2011 0:00	0.09	0.8
17/11/2011 1:00	0.17	0.6
17/11/2011 2:00	0.15	0.6
17/11/2011 3:00	0.06	0.6
17/11/2011 4:00	0.07	0.4
17/11/2011 5:00	0.08	0.6
17/11/2011 6:00	0.05	0.5
17/11/2011 7:00	0.09	0.5
17/11/2011 8:00	0.08	0.6
17/11/2011 9:00	1.43	1.3
17/11/2011 10:00	2.11	4.6
17/11/2011 11:00	0.72	2.4
17/11/2011 12:00	0.44	1.3
17/11/2011 13:00		
17/11/2011 14:00		
17/11/2011 15:00		
17/11/2011 16:00		
17/11/2011 17:00	0.19	0.6
17/11/2011 18:00	0.20	0.8
17/11/2011 19:00	0.13	0.7
17/11/2011 20:00	0.19	0.7
17/11/2011 21:00	0.13	0.6
17/11/2011 22:00	0.11	0.6
17/11/2011 23:00	0.13	0.6



## **ANEXO VII**

**COMENTARIOS DE LA AUTORA DEL TRABAJO AL COMITÉ CEN/TC 264/WG 12  
PARA LA MEJORA DEL PROYECTO DE NORMA prEN 14662-3:2013.**



EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION  
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG



Secretariat: Nederlands Normalisatie-instituut (NEN)  Vlinderweg 6 P.O Box 5059 2623 AX Delft 2600 GB Delft Netherlands Netherlands  telephone: + 31 15 2 690 249  fax: + 31 15 2 690 204  e-mail: caroline.vanhoek@nen.nl	doc.nr. CEN/TC 264/WG 12 N 402	
	date 2014-10-13	total pages
	item nr.	supersedes document
	committee CEN/TC 264/WG 12 Determination of SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> and CO in ambient air	

Comments from Spain and the Netherlands on FprEN 14662-3 'Benzene' (N 396)

NOTE of the secretary:

NEN received comments from Spain and The Netherlands on FprEN 14662-3 'Benzene' (document N 396). These comments will be discussed at the meeting in Vienna. Afterwards the document will be sent to the TC 264 secretariat for Formal Vote.

Secretariat  
Nederlands Normalisatie-instituut  
Vlinderweg 6, NL-2623 AX Delft - P.O Box 5059, NL-2600 GB Delft  
Telephone + 31 (0)15 2 690 390, Fax +31 (0)15 2 690 190, Internet: www.nen.nl

Template for comments and secretariat observations

Date: 2014-10-13

Document: **FprEN 14662-3 - Comments ES and NL**

MB/ NC <sup>1</sup>	Line number	Clause/ Subclause	Paragraph/ Figure/ Table/	Type of comment <sup>2</sup>	Comments	Proposed change	Observations of the secretariat
ES				ge	<p>1. Is very important indicate how do the calibration (numbers and levels of concentrations) before to start tests of laboratory. Depending of this, analyzers will met or not performance criterion.</p> <p>2. Moreover, the prEN indicates that the analyzers should be adjusted before carrying out each of the performance characteristics. However the Calibration should not be confused with adjustment of a measuring system (Note 2 of 3.5). Then, what is "adjusting" exactly? Is an Adjustment of analyzers readings (9.5.3)?</p>	<p>1. Add a section to the calibration of the analyzers before laboratory testing.</p> <p>2. Clarify that the adjustment is to be done in each of the performance characteristics.</p>	
NL		Whole document		Te	<p>spanlevel <u>around</u> 70-80% what is meant? 50-100 % , 65-85% when figures are given, an exact number should be mentioned.</p>	span level 70-80 % or 65-85%	
ES		8.4.4		te	The analyzer shall be adjusted at span level. However, this test shall be performed at test gas concentrations at 10 % of the level of the annual limit value and at the level of the annual limit value.	Analyzers shall be adjust at same test gas concentration.	
ES		8.4.5	Page 21	Te	<p>1. Is important to know the accuracy of readings in common benzene levels in ambient air (concentrations between 0 and 25 ug/m<sup>3</sup>). It is therefore recommended to increase the number of test concentrations fall within that range.</p> <p>2. Is proposed to determine the residues by reference to the self calibration function of the analyzer evaluated. With this methodology, the results provide more consistent information with the accuracy of routine measurements in the range investigated in the laboratory and field.</p>	<p>1. It is proposed to incorporate three new levels of concentrations: 0,5, 2,5 and 10 mg/m<sup>3</sup>, besides of the indicated concentrations in the prEN.</p> <p>2. It is proposed to examine the accuracy of the measures (residues) with respect to internal line of the analyzer. [Residues: Analyzer reading - Concentration pattern].</p>	
ES		8.4.7	Eq.5 Page 23	Te	$b_{T_{max}} = \frac{ \bar{c}_{T_{max}} - \bar{c}_{T_{ref}} }{\bar{c}_{T_{ref}} (T_{max} - T_{ref})} 100 \quad b_{T_{min}} = \frac{ \bar{c}_{T_{min}} - \bar{c}_{T_{ref}} }{\bar{c}_{T_{ref}} (T_{ref} - T_{min})} 100$ <p>where <math>\bar{c}_{T_{ref}}</math> is the average concentration of benzene at reference temperature, <math>T_{ref}</math>, (20±2°C) and <math>\bar{c}_{T_{min}}</math> and <math>\bar{c}_{T_{max}}</math> are the average concentrations of benzene at minimum (<math>T_{min}</math>) and maximum <math>T_{max}</math> temperature, respectively. In this way the test should be performed at <math>T_{ref}</math>, <math>T_{min}</math>, <math>T_{ref}</math>, and <math>T_{max}</math>:</p> $\underline{\quad T_{ref} \quad T_{min} \quad T_{ref} \quad T_{max} \quad T_{ref} \quad}$	It is proposed to change the equation 5 of the sensitivity coefficient of the surrounding temperature to these two equations, also to continue the operating procedure described.	

1 MB = Member body / NC = National Committee (enter the ISO 3166 two-letter country code, e.g. CN for China; comments from the ISO/CS editing unit are identified by \*\*)  
 2 Type of comment: ge = general te = technical ed = editorial



Template for comments and secretariat observations

Date: 2014-10-13 Document: FprEN 14662-3 - Comments ES and NL

MB/NC <sup>1</sup>	Line number	Clause/Subclause	Paragraph/Figure/Table/	Type of comment <sup>2</sup>	Comments	Proposed change	Observations of the secretariat
					<p>20°C      5°C      20°C      35°C      20°C</p> <p>So, there are two values of <math>b_T</math>, which should be selected the most unfavorable for comparison with the criterion of acceptability. This is similar to Standard EN 14211. The following figure shows the results obtained for a benzene analyzer. The importance of changing the equation is highlighted.</p>		
ES		8.4.8	Eq. 6 Page 23		$b_{V_{max}} = \frac{ c_{V_{max}} - c_{V_{ref}} }{c_{V_{ref}} \cdot (V_{max} - V_{ref})} \cdot 100 \quad b_{V_{min}} = \frac{ c_{V_{min}} - c_{V_{ref}} }{c_{V_{ref}} \cdot (V_{ref} - V_{min})} \cdot 100$ <p>Similar comments to the above point.</p>	It is proposed to change the equation 6 of the sensitivity coefficient of the electrical voltage to these two equations.	
ES		8.4.9.1		te	After adjustment of the analyzers at span level the analyzers shall be fed with a test gas with a concentration (c) of benzene similar to the annual limit value.	Analyzers shall be adjust at same test gas concentration.	
ES		8.4.9.2	Page 24		Tests conducted at the University of Murcia show that the increase of water vapor in the sampling line affects more with increases of the concentration of benzene. The prEN standard indicates that only assay at a concentration close to the limit value. Thus, do not appreciate the significant errors in the output readings when the benzene concentration is high and the humidity is above the humidity used in	It is proposed to carry out test also the concentration of 70-80% range certification.	

1 MB = Member body / NC = National Committee (enter the ISO 3166 two-letter country code, e.g. CN for China; comments from the ISO/CS editing unit are identified by \*\*)  
 2 Type of comment: ge = general te = technical ed = editorial

Template for comments and secretariat observations

Date: 2014-10-13

Document: FprEN 14662-3 - Comments ES and NL

MB/NC <sup>1</sup>	Line number	Clause/Subclause	Paragraph/Figure/Table/	Type of comment <sup>2</sup>	Comments	Proposed change	Observations of the secretariat
					<p>the calibration.</p>		
ES		8.4.9.3	Page 24		<p>Methane tetrachloride (MTC): Given its possible and common presence in the ambient air, and after the amazing results of tests conducted by the University of Murcia is considered very important not to eliminate this compound of the proposed test. But should be evaluated independently of the rest of organic compounds because of their opposite effect (decreases the actual concentration of benzene), accordance with Standard EN ISO14956.</p>	<p>Do not remove MTC. Should be evaluated independently of other organic compounds.</p>	

1 MB = Member body / NC = National Committee (enter the ISO 3166 two-letter country code, e.g. CN for China; comments from the ISO/CS editing unit are identified by \*\*)

2 Type of comment: ge = general te = technical ed = editorial

Template for comments and secretariat observations

Date: 2014-10-13

Document: FprEN 14662-3 - Comments ES and NL

MB/NC <sup>1</sup>	Line number	Clause/Subclause	Paragraph/Figure/Table/	Type of comment <sup>2</sup>	Comments	Proposed change	Observations of the secretariat																																								
					<table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Concentration pattern (µg/m³)</th> <th>Blue: Benzene+Rest of organic compounds (without MTC)</th> <th>Black: Only benzene</th> <th>Green: Benzene+MTC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.00</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>5.00</td> <td>~5.00</td> <td>~4.00</td> <td>~2.00</td> </tr> <tr> <td>10.00</td> <td>~10.00</td> <td>~8.00</td> <td>~3.00</td> </tr> <tr> <td>15.00</td> <td>~15.00</td> <td>~12.00</td> <td>~4.00</td> </tr> <tr> <td>20.00</td> <td>~20.00</td> <td>~16.00</td> <td>~5.00</td> </tr> <tr> <td>25.00</td> <td>~25.00</td> <td>~20.00</td> <td>~6.00</td> </tr> <tr> <td>30.00</td> <td>~30.00</td> <td>~24.00</td> <td>~7.00</td> </tr> <tr> <td>35.00</td> <td>~35.00</td> <td>~28.00</td> <td>~8.00</td> </tr> <tr> <td>40.00</td> <td>~40.00</td> <td>~32.00</td> <td>~9.00</td> </tr> </tbody> </table>	Concentration pattern (µg/m³)	Blue: Benzene+Rest of organic compounds (without MTC)	Black: Only benzene	Green: Benzene+MTC	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	~5.00	~4.00	~2.00	10.00	~10.00	~8.00	~3.00	15.00	~15.00	~12.00	~4.00	20.00	~20.00	~16.00	~5.00	25.00	~25.00	~20.00	~6.00	30.00	~30.00	~24.00	~7.00	35.00	~35.00	~28.00	~8.00	40.00	~40.00	~32.00	~9.00		
Concentration pattern (µg/m³)	Blue: Benzene+Rest of organic compounds (without MTC)	Black: Only benzene	Green: Benzene+MTC																																												
0.00	0.00	0.00	0.00																																												
5.00	~5.00	~4.00	~2.00																																												
10.00	~10.00	~8.00	~3.00																																												
15.00	~15.00	~12.00	~4.00																																												
20.00	~20.00	~16.00	~5.00																																												
25.00	~25.00	~20.00	~6.00																																												
30.00	~30.00	~24.00	~7.00																																												
35.00	~35.00	~28.00	~8.00																																												
40.00	~40.00	~32.00	~9.00																																												
NL		8.4.9.3		Te	<p>Other components such as carbon tetrachloride and isobutanol may be present. For such compounds supplementary tests may be necessary. Do these components need to be tested or not? If they are tested, do they need to be mentioned in the report?</p> <p>Carbon tetrachloride and isobutanol are normally not present in the air. On certain waste sites carbon tetrachloride is present and some equipment in the shelter uses isobutanol; both can have an effect on the benzene measurements.</p>	<p>Either include these compounds in the list or state that if the shelter contains equipment using isobutanol, or measurements are done at a waste dumps, people should check interference for these components.</p>																																									
NL		8.5.2		te	<p>Surrounding temperature control for analysers climate controlled at (20±4) C with temperature registration.</p> <p>All systems for measuring benzene are GCs, the actual temperature does not have a major effect only the change of temperature can have an effect on the measurements.</p> <p>In southern European countries to keep the temp at 20 C is very difficult and costs a lot of energy</p>	<p>Temperature between 18 and 30 C with maximum increase or decrease of 1° C/hour</p>																																									
NL		8.5.2		Te	<p>Stable electrical voltage Not accurate</p>	<p>( 230 Vac ±10%)</p>																																									

<sup>1</sup> MB = Member body / NC = National Committee (enter the ISO 3166 two-letter country code, e.g. CN for China; comments from the ISO/CS editing unit are identified by \*\*)

<sup>2</sup> Type of comment: ge = general te = technical ed = editorial

## Template for comments and secretariat observations

Date: 2014-10-13

Document: FprEN 14662-3 - Comments ES and NL

MB/ NC <sup>1</sup>	Line number	Clause/ Subclause	Paragraph/ Figure/ Table/	Type of comment <sup>2</sup>	Comments	Proposed change	Observations of the secretariat
NL		9.5.1 and 9.6.1.1		Te	Calibration shall be performed ..... at a recommend concentration of 70-80% of the certification range  To establish the linearity (8.4.5) the analyser shall be adjusted at 50% of the certification range, to test the filters ( 9.3) 10 µg/m <sup>3</sup> needs to be used, span gas needs to be 70-90% Is it possible to use the same concentration of gas for all the tests in the field?	50 % or 40-60% of the measurement range	
NL		Annex B	Page 46-47	Ed	Figure B1 and B2 have wrong titles Picture B1 does not need to have a key for a 3 manifold	Change titles	
NL		Annex E	Page 52	Ed	Under a), it should be '(see 8.2)' instead of '(see 8.3)'	Change 8.3 to 8.2	
ES		Annex E	Table E1 and Table 1 Page 53 and page 17		Table E1: Carry over Performance criterion for benzene: ≤0,5 µg/m <sup>3</sup> Table 1: Carry over Performance criterion for benzene: ≤1 µg/m <sup>3</sup>	Clarify	
NL		Annex E	Page 53	Ed	Table E1 is not the same as table 1 on page 16-17 Performance criteria are not the same for points 3a, 4,7b and 8. For point 12 the section should be 8.4.11, also several performance characteristics are missing in table E1.	Copy table 1 on page 53	
ES		Annex E	Equation 4 Page 55	Ed	Units in µmol/mol instead of µg/m <sup>3</sup> : 1 µg/m <sup>3</sup> benzene = 0,308 nmol/mol benzene	Change to µg/m <sup>3</sup> to keep the same format throughout the Standard.	

<sup>1</sup> MB = Member body / NC = National Committee (enter the ISO 3166 two-letter country code, e.g. CN for China; comments from the ISO/CS editing unit are identified by \*\*)

<sup>2</sup> Type of comment: ge = general te = technical ed = editorial

## **ANEXO VIII**

## DECISIÓN DEL COMITÉ DE INCORPORAR LOS COMENTARIOS DE ESPAÑA A LA NUEVA VERSIÓN DEL PROYECTO DE NORMA

Decisions 28 <sup>th</sup> meeting of CEN/TC 264/WG 12	<b>N 405</b>
Date: 21-22 October 2014	
Place: Vienna, Austria	
Convenor: T. Hafkenschaid	
Secretary: Ms. C. van Hoek	

### **DECISIONS**

#### **Decision 114 (Vienna 1)**

CEN/TC 264/WG 12 accepts the agenda as laid down in N 403.

#### **Decision 115 (Vienna 2)**

CEN/TC 264/WG 12 agrees that the decisions will be drafted by Brian Stacey and the secretary.

#### **Decision 116 (Vienna 3)**

CEN/TC 264/WG 12 approves the minutes of the 27<sup>th</sup> meeting (N 393).

#### **Decision 117 (Vienna 4)**

CEN/TC 264/WG 12 agrees that the convenor will incorporate the comments from Spain and the Netherlands (N 402) in FprEN 14862-3 'Benzene' (N 398) as discussed at the meeting. Afterwards, the document will be sent to the CEN/TC 264 secretariat for Formal Vote.

#### **Decision 118 (Vienna 5)**

CEN/TC 264/WG 12 agrees that the draft quotation for NWI 'Ozone precursors'(N 398) will be revised by the convenor and secretary based on the discussions at the meeting. The revised quotation will be circulated for comments in the WG.

#### **Decision 119 (Vienna 6)**

CEN/TC 264/WG 12 agrees that the NWI proposal 'Gas sensors' (N 400) will be revised by Brian Stacey, Nick Martin, Annarita Baldan and the secretary. Afterwards, the NWIP will be sent to the CEN/TC 264 secretariat for distribution to the CEN-members. WG 12 proposes that a new working group should be formed for the development of this NWI.

#### **Decision 120 (Vienna 7)**

CEN/TC 264/WG 12 agrees to meet next on 17 and 18 June 2015 in Vienna, starting at 13:00h and finishing at 15:00h.

#### **Decision 121 (Vienna 8)**

CEN/TC 264/WG 12 thanks ASI for their excellent arrangements and hospitality.