

Sentando las Bases para el Inicio de la Comparabilidad de las Mediciones de Ozono en Aire Ambiente en México

Koelliker D. Jorge, ^a Fentanes A. Oscar, ^b Noyola P. J. Miguel ^b
Martínez B. Ana Patricia, ^b Gutiérrez A. Victor ^b

^a Centro Nacional de Metrología
km 4,5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México.

^b Instituto Nacional de Ecología
Blvd. El Pípila 1, Col. Lomas de Tecamachalco, 53950, Estado de México, México.
jkoellik@cenam.mx

RESUMEN

El mecanismo para establecer la trazabilidad de las mediciones de ozono en aire ambiente está basado en un instrumento de referencia. Tal instrumento se conoce como fotómetro de referencia patrón y sería el futuro patrón nacional de ozono en México. Éste patrón nacional se desarrolla en base al convenio de colaboración entre INE-CENAM para establecer el sistema de referencia primario para la medición de ozono. Se muestra que las capacidades de medición del país se pueden ampliar con la infraestructura interna ya desarrollada y la designación de tales laboratorios de referencia encargados de atender mediciones en el ámbito de su competencia.

1. INTRODUCCIÓN

El ozono formado a nivel superficial en el aire que respiramos sigue siendo un tema de actualidad en México y el Mundo. Ello lo muestran, por ejemplo, recientes precontingencias ambientales regionales por ozono y la excedencia de la norma en el 60 % de los días del año en la ciudad de México [1, 2], así como en otras ciudades del país, aunado a los esfuerzos de regulaciones nacionales e internacionales [3, 4] y proyectos internacionales de metrología científica en el tema [5-7].

Los logros alcanzados para mantener la medición de ozono en México datan desde principios de la década de los setenta, pero aquellos de promover el uso de una referencia común en el país, origen de la trazabilidad de los resultados de las mediciones, son recientes. En el análisis de gases, el patrón primario de medición más común es un material de referencia primario en fase gaseosa. Sin embargo, en el caso de moléculas de gases que no posean estabilidad a largo plazo en cilindros de gases, tal como el ozono, se requiere de un mecanismo diferente para establecer el origen de la trazabilidad de este tipo de compuestos [8]. A la fecha, el mecanismo de trazabilidad utilizado a escala global para la medición de ozono a nivel superficial es el uso de un "instrumento de referencia" que reúna las características de estabilidad para ser considerado como patrón de dicha medición. Conciente de esta problemática, el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés) desarrolló en colaboración con la Agencia de

Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) un instrumento que reuniera tales características. De ahí se creó el fotómetro de referencia patrón (SRP por sus siglas en inglés) para ozono. El proyecto del SRP inició en NIST a principios de la década de los ochentas.

Desde 1987, NIST ha suministrado cuarenta SRPs a la USEPA, y a gobiernos federales y estatales en al menos catorce países en el mundo. Posteriormente, a partir del año 2000 la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM por sus siglas en francés) colabora con NIST en transferir la responsabilidad de la comparabilidad internacional de las mediciones del ozono superficial [9], ello a través del establecimiento de una infraestructura internacional con trazabilidad al SI de estas mediciones [10]. De ahí nace una nueva generación de SRPs que presentan un mejor desempeño y por ende una trazabilidad mejorada a las unidades del Sistema Internacional de unidades [11, 12]. A esta última generación de SRPs pertenece el candidato a patrón nacional de ozono para México: SRP-39.

El objetivo principal de este trabajo es difundir en México la existencia y disponibilidad del SRP-39, el cual permitirá ser el inicio de la comparabilidad de las mediciones de ozono en aire ambiente del país, así como bosquejar la importancia de tal comparabilidad. CENAM e INE - DGCENICA promueven tal comparabilidad en la medida en que se calibren los instrumentos de transferencia UV que se utilizan principalmente en las redes de monitoreo de la calidad del aire en el país, en base

a cadenas de trazabilidad bien establecidas con esta "referencia común". Tal "referencia común" para México estará a su vez enlazada en equivalencia a patrones internacionales mantenidos en el BIPM mediante la participación en comparaciones internacionales.

2. MODELO DE COMPARABILIDAD

En México, el método de referencia para medir el ozono a nivel superficial es el basado en la reacción en fase gas del O₃ con el etileno y detección por luminiscencia química establecido en la norma NOM-036-SEMARNAT-1993; sin embargo, en la actualidad, la práctica única de las estaciones de monitoreo en el país es medir con fotometría ultravioleta (UV), tal y como este último es el más ubicuo en otras partes del mundo [13]. El método UV para medir O₃ es reconocido como un "método federal equivalente" por la USEPA, de igual manera lo es en México.

El modelo de comparabilidad de resultados de medición que usaremos es el mismo de toda la Metrología: la "trazabilidad petrológica", cuya importancia explicaremos a continuación.

2.1. ¿Comparabilidad de los Resultados de Predicción de Ozono? ¿Para Qué?

Algunos de los fundamentos más importantes de la Metrología científica establecen que para poder comparar los resultados de dos mediciones de la misma magnitud es necesario no sólo que éstos sean expresados en las mismas unidades, sino también con un fuerte enlace relacionado a una "referencia común", generalmente a las unidades del sistema internacional (SI) de unidades. Ello da origen al concepto de trazabilidad metrológica de los resultados de medición [14]. Aún para lograr una incertidumbre objetivo relativamente alta de las mediciones de ozono en las estaciones de monitoreo, e. g. supongamos que se requiere una incertidumbre de medición de $\pm 15\%$ relativo para contaminantes del aire [15], es necesario la materialización "física" exacta de la magnitud ozono en aire que representaría el SRP-39 en México. Ello permite corregir por sesgos, o en terminología cada vez más en desuso: "permite el corregir errores sistemáticos", que pueden ser tan o más grandes que los componentes aleatorios de la incertidumbre. En la ausencia de tal "convención o referencia común", estrictamente hablando, no podríamos y no deberíamos comparar dos resultados de medición de la misma magnitud ya sea de valores similares o distintos puesto que cada uno tendría una referencia

no común de la que se podría desconocer su equivalencia.

Queremos comparar los resultados porque deseamos diferenciar su valor, conocer su equivalencia, saber si están o no dentro de norma. En las áreas metropolitanas o en las fronteras de los países o estados, los gobiernos pudieran estar interesados en identificar responsabilidades ambientales para tomar medidas de mitigación con cargo a los contaminadores. Queremos poder comparar para evitar la duplicidad de las mediciones en las fronteras y promover una iniciativa de calidad de las mediciones: "medido una vez, aceptado donde sea". Queremos comparar resultados, desde luego considerando sus incertidumbres, para discernir sobre diferencias entre métodos de cuantificación de ozono, e. g. en aquellos resultados encontrados por [13].

A manera de conclusión del modelo de comparabilidad: la trazabilidad existe para poder comparar los resultados, ello requiere sentar los cimientos de tal comparabilidad, y esto último significa contar con una "referencia común" en México compatible con el resto del mundo. Por ello en fundamento de la LFMN y su reglamento es necesario establecer el patrón nacional de ozono y los mecanismos adecuados para la diseminación del mismo. Ello permitirá a los sistemas de monitoreo de la calidad del aire del país establecer la trazabilidad de los resultados de sus mediciones de ozono.

3. RESULTADOS

Las principales ventajas del SRP con respecto a otros instrumentos comerciales de absorción de UV son: 1) el uso alterno, durante cada medición de ozono, de dos celdas de gases ayuda a compensar por la inestabilidad de la fuente de radiación, 2) la posibilidad que brinda el software de evaluar diferentes parámetros de desempeño y de admitir como huésped en distintas configuraciones un instrumento a calibrar o comparar contra el SRP, y 3) una corrección por sesgos potenciales para dar la confianza necesaria en la trazabilidad al SI de las medidas de ozono en aire.

3.1. Descripción del Candidato a Patrón Nacional de Ozono en Aire

Detalles de la configuración del SRP han sido descritos en la literatura [16, 12]. El SRP es un instrumento modular que consiste en un ensamble de bancada óptica, un control electrónico y unidad

de acondicionamiento de señales, una unidad neumática y de generación de ozono, y un sistema de adquisición, procesamiento, despliegue y almacenamiento de datos (ordenador) [16]. Una foto del SRP-39 se muestra en la Fig.1. Éste opera por la medición de la absorción de la radiación UV a 253,65 nm de la mezcla aire/ozono que fluye a través de las celdas de gases del instrumento. Las dos celdas de gases miden alternadamente las señales detectadas en cada una de éstas. El sistema de medición se complementa con un generador de aire cero y un generador de ozono.



Fig. 1. Fotómetro de Referencia Patrón (SRP)-39.

EL SRP tiene un alcance de medición de ozono en aire de 0 nmol/mol a 1 000 nmol/mol, y su uso es factible sólo para medir ozono en matriz aire.

El SRP, con el número 39 asignado entre los desarrollos de este tipo de instrumentos de referencia del NIST, fue adquirido del NIST gracias al apoyo de la Agencia de Cooperación Internacional de Japón (JICA, por sus siglas en inglés), y fue instalado el pasado 23 de abril del 2006 en las instalaciones de la DGCENICA, Unidad Tecamachalco.

3.2. Ecuación de Medición del Candidato a Patrón Nacional de Ozono en Aire

La ecuación de medición se deriva de la Ley de Beer-Lambert y de la Ley de los gases ideales quedando la ecuación de medición en la forma:

$$x = \frac{-1}{2 \sigma L} \frac{R}{N_A} \frac{T_{\text{med}}}{P_{\text{med}}} \ln(D), \quad (1)$$

donde x es la fracción mol o fracción de cantidad de ozono en aire, σ es la sección transversal de absorción de ozono a 253,7 nm en condiciones estándar de temperatura y presión, L es la longitud de paso óptico de una de las celdas, R es la

constante de los gases $8,314\ 472\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$, N_A es la constante de Avogadro $6,022\ 142 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$, T_{med} es la temperatura medida en las celdas, P_{med} es la presión medida en las celdas y D es el producto de la transmitancia de las dos celdas, con la transmitancia τ definida como:

$$\tau = \frac{I_T}{I_0}, \quad (2)$$

donde I_T es la intensidad de la radiación UV medida en la celda cuando contiene aire ozonizado e I_0 es la intensidad de la radiación UV medida en la celda cuando contiene aire puro o aire de referencia.

En el Simposio de Metrología 2008 se mostrará el presupuesto de incertidumbre respectivo, así como los avances en la gestión del patrón nacional.

3.3. Metas, Entregables y Beneficios Generales

Las principales metas del proyecto en la DGCENICA son:

1. obtener la autorización en el país por parte de la Secretaría de Economía para el mantenimiento y diseminación de la exactitud del patrón nacional de ozono tal como lo establece la LFMN y su reglamento, y la consecuente designación del INE- CENICA como depositario del patrón nacional de ozono e Instituto designado para tal fin en el Acuerdo de Reconocimiento Mutuo de la Conferencia Internacional de Pesas y Medidas (MRA-CIPM).
2. llevar al SRP-39 a un nivel de equivalencia y reconocimiento internacional de las capacidades de medición y calibración (CMC) de ozono del país ante el MRA-CIPM. Ello soportado por la participación del patrón nacional de ozono en comparaciones internacionales con otros países.
3. demostrar a los sectores usuarios la competencia técnica de la DGCENICA en los servicios de calibración de medidores de ozono mediante la obtención de una acreditación (nacional e internacionalmente reconocida) en base a ISO-17025-(2005).
4. proporcionar servicios de calibración de medidores y/o calibradores de ozono a los usuarios que así lo demanden como origen de trazabilidad en México.

Estas ambiciosas metas permitirían llevar a México a una mayor suficiencia técnico-científica en el tema que permita el desarrollo de recursos humanos, competencia técnica en este y otros temas relacionados con mediciones de la calidad del aire,

así como generar conocimiento y experiencia para la mejora y el desarrollo de tecnologías de medición.

Por parte del CENAM, este proyecto permite mostrar a la sociedad mexicana la forma en que CENAM continúa con su visión de promotor de la cultura metrológica en México, así como demuestra una forma en la que las capacidades de medición de laboratorios de referencia ya establecidos en el país, los cuales son designados en base a criterios de competencia técnica demostrada, pueden ser aprovechadas para compartir la responsabilidad de contar con referencias de medición confiables. Ello evita la duplicidad de funciones a fin de optimizar los recursos en sectores especializados que así lo requieran.

4. DISCUSIÓN

Sería deseable una estimación veraz de los posibles gastos adicionales necesarios o ahorros en las acciones de mitigación de los niveles O_3 debidos a los hallazgos encontrados gracias al soporte científico que las mediciones confiables proporcionan. Por ejemplo, considerar mediciones trazables basadas en métodos con una validación analítica adecuada al propósito pudiera llevar a una estimación confiable de los días fuera de norma, tal como se sugiere en [13], donde se cita que hasta la mitad de los condados en EUA no cumple con la norma de ozono como resultado de las interferencias en la medición. El apego a criterios metrológicos como el de la trazabilidad y el de estimación de la incertidumbre son herramientas que proporcionan confianza y veracidad en las mediciones. El tomar medidas para reducir la incertidumbre de las mediciones de campo, e. g. la reducción de sesgos mediante calibración permitiría hacer tales estimaciones de costos comparados con los casos en que no se hicieran. De esta forma sería posible estimar la contribución de gastos adicionales a invertir o ahorros en medidas de control para mitigar los niveles de ozono gracias a la aportación que conllevarían las buenas prácticas metrológicas al conocer la situación real. Ello incrementaría o reduciría el estimado de dos billones de dólares americanos necesarios en medidas de control para reducir en un 3 % los niveles diarios de ozono [17].

Para que las calibraciones brinden resultados comparables se requiere del uso de una "referencia común", lo cual promueve este proyecto. Además la confiabilidad va asociada a reforzar la calidad metrológica no solo a nivel de calibraciones sino de las mediciones de campo, *i. e.*, entre otros,

considerar las interferencias de la técnica UV para cuantificar ozono. Lo último representa nuevos retos y oportunidades en el papel estratégico que juega DGCENICA como laboratorio de referencia para la mejora de los sistemas de monitoreo de la calidad del aire en el país.

La escala convencional adoptada para informar al público denominada Índice Metropolitano de Calidad de Calidad del Aire (IMECA) no tendrá un efecto técnico negativo por el uso de las unidades del SI, ya que, para fines prácticos, las unidades del SI pueden considerarse equivalentes a aquellas establecidas en la normatividad nacional e internacional [7], pero no son equivalentes para fines técnico-científicos relacionados con las mediciones, ni para los fines del uso del SI en México promovidos en la LFMN. La escala IMECA se vería beneficiada con la consideración de incertidumbres en la toma de decisión del valor IMECA a informar al público, por ejemplo considerando los criterios de cumplimiento o incumplimiento de especificaciones establecidos en [18]. En este caso las especificaciones son los valores normalizados o de decisión del valor a informar al público respecto a los límites de cada intervalo IMECA.

5. CONCLUSIONES

En este artículo se bosquejó la importancia de establecer la comparabilidad de las mediciones y la forma en que se están sentando las bases para que ésta se de.

En América latina no existía un fotómetro de referencia patrón de este tipo y éste es el primero en instalarse. Ello podría permitir a la DGCENICA fungir no sólo como una referencia nacional, sino quizás conjuntar esfuerzos regionales, e. g. para la región de Centroamérica u otras regiones que no cuenten con un SRP. Lo anterior permitiría también gestionar recursos para contar con más técnicas de medición que permitan comparar resultados de medición entre diferentes métodos y dar confianza en las mediciones de ozono en la región.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de JICA para la adquisición del SRP-39. Se reconoce el apoyo técnico del NIST, especialmente de Jim Norris, durante y después de la instalación del SRP-39.

REFERENCIAS

- [1] Periódico Reforma 26/12/2007, Frenan las contingencias, <<http://www.planetaazul.com.mx>>, 12/05/2008
- [2] Zuck Miriam, et. al., Tercer almanaque sobre datos y tendencias de calidad del aire en nueve ciudades mexicanas, INE-SEMARNAT, 1ª. Edición, 2007, págs. 67 - 72
- [3] PROY-NOM-000-SEMARNAT-2007, Establecimiento y operación de sistemas de monitoreo de la calidad del aire, Borrador, SEMARNAT, 2008
- [4] DIN EN 14625, Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry, Deutsches Institut für Normung (DIN), 2005
- [5] Wielgoz Robert, Viallon Joele, The BIPM program in gas metrology, Harmonization of CMCs for ozone, BIMP-QM-K1 comparison for ozone, CCQM-Gas Analysis Working Group 19th Meeting, Paris, 2008
- [6] BIPM, 2009-2012 Programme in Metrology in Chemistry in BIMP: ground level ozone reference standard program and ozone absorption cross section measurements, CCQM-Gas Analysis Working Group 14th Meeting, Mexico, 2005
- [7] Viallon Joel, et. al., International comparison CCQM-P28 Ozone at ambient level (pilot study), CCQM, 2006
- [8] Richter W., Dube G.; Measurement standards and the general problem of reference points in chemical analysis; *Metrologia*, Vol. 34 (1997), págs. 13-18
- [9] BIPM, Ozone referente standards http://www.bipm.org/en/scientific/chem/gas_metrology/ozone.html, 10/01/2008
- [10] BIPM chemistry section - A programme of work in metrology in chemistry at the BIPM, Octubre 2000
- [11] NIST, CSTL Technical activity reports - Fiscal Year 2002, Analytical Chemistry Division, <http://www.cstl.nist.gov/fy2002tar.htm>, 22/01/2008
- [12] Viallon J, et. al., A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer; *Metrologia*, Vol. 43, 2006, págs. 441-450
- [13] Dunlea E. J., et. al., Technical note: Evaluation of standard ultraviolet absorption ozone monitors in a polluted urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 6, 2006, págs. 3163-3180
- [14] ISO/IEC 99, International Vocabulary of Metrology – basic and general concepts and associated terms (VIM), 2007
- [15] Haerri Jans-P., Eine neue Methode für die Spurenmessung von Gasen, *metINFO.*, Vol. 10, No. 3, 2003, págs. 10-15
- [16] Paur J. Richard, et. al., Standard reference photometer for the assay of ozone in calibration atmospheres, reporte interno del NIST, 2003, págs. 1-26
- [17] McKinley G., et. al., Final report of the second phase of the integrated environmental strategies program in Mexico – The local benefits of global air pollution control in Mexico city, INE e INSP, 2003
- [18] Ellison S. R. L. et al, - Use of uncertainty information in compliance assessment, CITAC-EURACHEM guide, First edition, 2007