

EARTHWATCH

**SISTEMA MUNDIAL DE VIGILANCIA
DEL MEDIO AMBIENTE**

GEMS/Aire
Serie de Manuales de Metodología

Volumen 2

**Métodos de calibración con patrones
primarios e intercalibración de redes
para el monitoreo de la calidad del aire**



**Programa de las Naciones Unidas
para el Medio Ambiente**

PNUMA

**Organización Mundial
de la Salud**



En 1974, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) establecieron conjuntamente un programa conocido como GEMS/Aire para monitorear y evaluar la calidad del aire urbano a escala mundial. GEMS/Aire integra el Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente de las Naciones Unidas. Sus objetivos iniciales fueron ayudar a los países participantes a desarrollar sistemas de monitoreo del aire; incrementar la comparabilidad, compatibilidad y validez de los datos de calidad del aire urbano a escala global; fomentar el intercambio internacional de información sobre los niveles y tendencias de la contaminación del aire y proporcionar evaluaciones integrales pertinentes para la calidad del aire urbano y otros temas relacionados. En la primera fase, se incluyeron datos normalizados sobre dióxido de azufre (SO₂) y material particulado en suspensión (MPS) provenientes de 86 ciudades de 45 países para fines de evaluación e información. Se recopilaban datos sobre otros contaminantes a partir de fuentes publicadas y cuestionarios.

Actualmente, el programa GEMS/Aire está desarrollando una significativa reorientación de sus acciones en respuesta a los retos de la década del 2000: el aumento continuo de la población urbana, la necesidad de apoyar a los países en la gestión de la calidad de aire y la urgencia de integrar los objetivos ambientales con los relacionados con la salud.

En 1992, GEMS/Aire entró en su segunda fase con el nuevo objetivo general de proporcionar la información integral necesaria para una gestión racional de la calidad del aire. A partir de esto, se definieron los siguientes objetivos específicos:

- Proporcionar un marco internacional para lograr un monitoreo coordinado y válido de la calidad del aire urbano, un manejo efectivo de los datos y la diseminación de información confiable.
- Desarrollar metodologías adaptadas a las necesidades específicas de los países participantes en cuanto al monitoreo y evaluación integrales de la calidad del aire urbano.
- Realizar evaluaciones integrales que incluyan niveles y tendencias de la calidad del aire urbano, fuentes de contaminación y alternativas de disminución, así como efectos potenciales sobre la salud y el ambiente.
- Fortalecer las redes de monitoreo de la calidad del aire urbano, así como las capacidades para evaluar este problema, en los países en desarrollo.

Ahora, GEMS/Aire se propone ampliar sus operaciones, de tal manera que estas incluyan no solo la recolección de datos sobre calidad del aire sino también toda la información adicional que sea necesaria para la gestión de la calidad del aire. La perspectiva de GEMS/Aire será ampliada a fin de que considere el ecosistema y otros temas de contaminación del aire, además de los impactos relacionados con la salud. La variedad de contaminantes medidos se ampliará y no solo tomará en cuenta los MPS y el SO₂ sino también el óxido de carbono (CO), el óxido nítrico (NO), el ozono (O₃), el plomo (Pb) (y otros, según se requiera); la prioridad estará puesta en el CO. Los procedimientos de aseguramiento y control de calidad estrictamente definidos e implementados desempeñarán un papel crucial en la tarea de asegurar la comparabilidad y la compatibilidad de los datos obtenidos de la red de GEMS/Aire. Estas propuestas se aprobaron durante una reunión de expertos designados por los gobiernos, llevada a cabo en Ginebra, en noviembre de 1991.

GEMS/Aire

Serie de Manuales de Metodología

Volumen 2

**Métodos de calibración con patrones
primarios e intercalibración de redes
para el monitoreo de la calidad del aire**

WHO/EOS/94.1
UNEP/GEMS/94.A.2

©PNUMA Y OMS 1994

El contenido de este documento no necesariamente refleja las opiniones y políticas del PNUMA, de la OMS ni de las organizaciones de apoyo. Las designaciones usadas y las presentaciones no expresan las opiniones del PNUMA ni de la OMS sobre el estatus legal de algún país, territorio, ciudad o área, ni sobre sus autoridades ni sobre la delimitación de sus fronteras. Las eventuales referencias a productos comerciales o a fabricantes específicos no constituyen aval ni recomendación alguna de parte del PNUMA ni de la OMS. Los precios mencionados en este documento son referenciales, han sido considerados únicamente para efectos de orientación y están sujetos a modificación. Ni el PNUMA ni la OMS asumen responsabilidad alguna frente a cualquier acción tomada como resultado de esta información.

Traducción realizada por el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (OPS/CEPIS), agencia especializada de la Organización Panamericana de la Salud (OPS/OMS).

Para fines bibliográficos, refiérase a esta publicación de la siguiente manera:

PNUMA/OMS 2002

Manuales de Metodología de GEMS/Aire. Volumen 2. Métodos de calibración con patrones primarios e intercalibración de redes para el monitoreo de la calidad del aire. Traducción del Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (OPS/CEPIS).

El documento original es el siguiente:

UNEP/WHO 1994

GEMS/AIR Methodology Reviews Vol. 2: Primary Standard Calibration Methods and Network Calibrations for Air Quality Monitoring
WHO/EOS/94.2, UNEP/GEMS/94.A.3
UNEP Nairobi

El documento original está disponible en:

United Nations Environment Programme (UNEP)
Global Environment Monitoring System, Programme Activity Centre (GEMS PAC)
P. O. Box 30552, Nairobi, Kenia

World Health Organization (WHO)
Prevention of Environmental Pollution (PEP)
CH-1211 Ginebra 27, Suiza

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
PARTE 1: MÉTODOS DE CALIBRACIÓN CON PATRONES PRIMARIOS		
2.	TÉCNICAS PARA EL DISEÑO DE PATRONES PRIMARIOS	3
2.1.	Preparación del gas cero	4
2.2.	Tubos permeables	5
2.3.	Dilución estática	6
2.4.	Dilución dinámica	8
2.5.	Titulación en fase gaseosa	10
2.6.	Fotometría ultravioleta	11
2.7.	Cilindros de gas comprimido como patrones de transferencia	12
2.8.	Análisis químico	12
2.9.	Selección de métodos	12
3.	IMPLEMENTACIÓN DE LABORATORIOS NACIONALES DE GASES PATRÓN. UN ENFOQUE PRÁCTICO	14
4.	CONTROL DE CALIDAD (CC)	15
PARTE 2: INTERCALIBRACIÓN DE REDES DE MONITOREO DEL AIRE		
5.	TÉCNICAS PARA LA INTERCALIBRACIÓN DE REDES	16
5.1.	Intercalibración de laboratorios de patrones primarios	16
5.2.	Intercalibración de los analizadores para monitoreo en el sitio y de los procedimientos de operación	17
5.3.	Combinación de las intercalibraciones de patrones primarios y de sitios de monitoreo	20
6.	INTERCALIBRACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA RED Y AUDITORÍA DEL SITIO: IMPLICANCIAS OPERACIONALES	21
6.1.	Patrones de transferencia usados en las intercalibraciones de la red	22
7.	APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE INTERCALIBRACIÓN A LAS REDES DE MONITOREO BASADAS EN MUESTREADORES	23
7.1.	Muestreadores activos	23
7.2.	Métodos de muestreo pasivo	25
7.3.	Sistemas de distribución de gases para la intercalibración de redes	25



7.3.1. Muestreadores pasivos	25
7.3.2. Muestreadores activos y analizadores automáticos	25
7.3.3. Sistemas de tubos colectores para multianalizadores	26

PARTE 3: RESUMEN Y RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES	28
9. RESUMEN	30
10. REFERENCIAS	31
GLOSARIO DE PALABRAS CLAVE	33
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS	37
ANEXO 1: SELECCIÓN DE RESULTADOS DEL PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD PARA MEDICIONES DE SO ₂ DE LA UNIÓN EUROPEA, 1984-1985	38
ANEXO 2: RESULTADOS DE LA INTERCOMPARACIÓN DE REDES DE MONITOREO DE NO ₂ DEL REINO UNIDO, PRIMAVERA DE 1991	39

AGRADECIMIENTOS¹

Esta publicación se basa principalmente en dos documentos preparados por S. Eaton y B. P. Sweeney del Warren Spring Laboratory, Reino Unido, para el PNUMA-HEM. Los documentos se usaron como base para las discusiones desarrolladas en la reunión del grupo de expertos del PNUMA-HEM/OMS/GEMS/Aire, llevada a cabo en el GSF Research Centre for Environment and Health, en Neuherberg, Munich, del 7 al 11 de septiembre de 1992. Deseamos agradecer a los señores Eaton y Sweeney por el cuidado puesto en la preparación de los documentos originales —los que sirvieron de base para discusiones constructivas y efectivas—, y a todos los participantes de la reunión y sesiones del grupo de trabajo (GT); en especial, a los presidentes y relatores, quienes —con su entusiasmo y esfuerzo— hicieron posible esta publicación. También agradecemos a las señoras A. B. Murray, P. Mandry y D. Mitchell y al señor H. Eerens por la dedicación y el esfuerzo que han mostrado en la preparación de los documentos finales.

Participantes en el taller del PNUMA-HEM/OMS/GEMS/Aire "Metodologías basadas en muestreadores en el monitoreo de la calidad del aire: disponibilidad, aplicabilidad e implicancias en el AC y el CC. Parte I: especies gaseosas"

Bower, J.	Reino Unido	
Burenin, N.	Rusia	
Chibanda, D.	Zimbabwe	Vicepresidente
Clements, J.	EE. UU.	Presidente del GT sobre comparaciones
Cui, J.	China	
Ferm, M.	Suecia	
Frank, D.	Alemania	
Frank, N.	EE. UU.	
García dos Santos, S.	España	
Hisamatsu, Y.	Japón	
Kirchner, M.	Alemania	
Krochmal, D.	Polonia	Relator
Mueller, J.	Alemania	
Murray, F.	Australia	Presidente
Nasralla, M.	Egipto	
Seiler, W.	Alemania	
Stevenson, K.	Reino Unido	Presidente del GT sobre patrones primarios
Strube, D.	Alemania	
Werner, H.	Alemania	
Wiebe, H. A.	Canadá	
Aggarwal, A. L.	India (correspondiente)	

¹ Para el desarrollo de las siglas, véase la lista que se presenta al final del documento.

Secretarios

Gwynne, M. D.	PNUMA	
Peterson, P. J.	PNUMA/GEMS-MARC	
Mage, D. T.	OMS/PEP	
Keune, H.	PNUMA-HEM	
Murray, A. B.	PNUMA-HEM	
Orthofer, R.	PNUMA/GEMS PAC	Relator del GT sobre comparaciones
Webster, A.	PNUMA/GEMS-MARC	Relator del GT sobre patrones primarios

PREFACIO

La magnitud de la contaminación del aire en nuestras ciudades se ha venido incrementando desde la Revolución Industrial. Recientemente, el crecimiento de las ciudades en todo el mundo, el incremento en el uso de vehículos, la acelerada industrialización y las deficiencias existentes tanto en los reglamentos ambientales como en los de planificación han perjudicado la salud y el ambiente en diversas regiones. Los resultados obtenidos por la red de GEMS/Aire, basados en cerca de 20 años de recolección y evaluación de datos sobre contaminantes comunes del aire en alrededor de 50 países, muestran que gran parte de la población mundial vive en ciudades donde la concentración de contaminantes del aire sobrepasa los niveles considerados como una amenaza para la salud humana (guías de la OMS). Aunque las concentraciones ambientales de ciertos contaminantes del aire (SO₂, partículas y plomo) están disminuyendo en algunos países, no sucede lo mismo con otros contaminantes.

La Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo de 1992 (CNUMAD) ha determinado que el deterioro ambiental de las ciudades es una de las áreas que requieren atención inmediata. La Agenda 21, el plan de acción para el desarrollo sostenible del siglo XXI, destaca en varios capítulos la importancia de la contaminación del aire urbano y exhorta a los gobiernos locales y nacionales, así como a la comunidad internacional, a fortalecer sus esfuerzos orientados a obtener información confiable y accesible sobre las concentraciones de contaminantes, fuentes y efectos. Las ciudades deberán desarrollar planes integrales de gestión de la calidad del aire e introducir medidas efectivas de control. De este modo, el monitoreo de la calidad del aire resulta fundamental para dos fines: la determinación de la magnitud y las fuentes de los problemas de contaminación y el establecimiento de una base para desarrollar estrategias de control apropiadas y para evaluar su éxito.

GEMS/Aire tiene como nuevo objetivo brindar la información integral necesaria para la gestión racional de la calidad del aire. El programa ampliará su cobertura geográfica, con énfasis en los países en desarrollo; mejorará la calidad de los datos e incrementará el uso de otro tipo de información (meteorológica, estadísticas de tránsito y de producción, etcétera). Los nuevos objetivos que se ha planteado GEMS/Aire están diseñados para ayudar a las ciudades a obtener e interpretar la información requerida para desarrollar estrategias de reducción. Todos los países, ya sea industrializados, en transición o en desarrollo, requieren información básica sobre las diferentes aspectos de las técnicas de medición. La Serie de Manuales de Metodología de GEMS/Aire intenta responder a esta necesidad.

La serie se concibió durante una reunión de expertos designados por los distintos gobiernos participantes en GEMS/Aire, cita llevada a cabo en noviembre de 1991. La serie intenta abarcar la amplia gama de metodologías usadas en la red de GEMS/Aire. Los manuales proporcionan una revisión del estado actual de las diferentes metodologías, sus

aplicaciones apropiadas, y brinda las referencias necesarias para acceder a bibliografía más detallada.

Uno de los beneficios que tienen las ciudades que pertenecen a una red como GEMS/Aire es que se pueden beneficiar de la experiencia de los demás participantes. Al comparar información de diferentes lugares se pueden trazar paralelismos, identificar estrategias apropiadas que se hayan aplicado en situaciones similares y evaluar las perspectivas de éxito para alcanzar las metas seleccionadas. Al mismo tiempo, es posible realizar evaluaciones internacionales sobre la situación de la calidad del aire urbano. Estas tareas cobran creciente importancia ya que gran parte de aspectos de la contaminación del aire se reconoce como transfronteriza, continental y global por naturaleza; por tanto, se requieren acciones de carácter internacional. Para maximizar el uso de datos de diferentes fuentes, estos deben ser comparables y compatibles. Las ciudades solo pueden obtener el máximo beneficio de la red si los datos se armonizan.

El firme cumplimiento de los procedimientos definidos y acordados sobre aseguramiento de la calidad y control de calidad —lo que debe incluir un acuerdo sobre los requisitos y la presentación de los datos— es el enfoque más prometedor para lograr la comparabilidad y compatibilidad a escala internacional. Igualmente, el aseguramiento y control de la calidad exhaustivos son un requisito para obtener información significativa sobre mediciones registradas en diferentes lugares y momentos, incluso dentro de una red homogénea que usa metodologías normalizadas y es manejada por un solo operador. Por lo tanto, una de las características principales de esta serie será el enfatizar las técnicas y requisitos específicos de AC y CC para las diferentes metodologías. El UNEP Harmonisation of Environment Measurement Centre (PNUMA-HEM) ha participado en la preparación de estos manuales, que —esperamos— contribuirán a armonizar las mediciones de la calidad del aire urbano en los próximos años.

Esperamos que usted encuentre esta publicación útil y quedamos a la espera de sus observaciones.

J. W. Huismans
Director Ejecutivo Adjunto
Coordinación y Evaluación Ambiental
Earthwatch

1. INTRODUCCIÓN

Los patrones primarios y la intercalibración son dos elementos importantes de un sistema general de AC y CC. Otros componentes importantes —como el diseño de redes, la selección del sitio, la selección del método de medición y el manejo de datos— se tratan en el primer volumen de esta serie (PNUMA/OMS, 1994a).

Los patrones primarios brindan la base de todas las mediciones realizadas en el marco de un programa de monitoreo del aire y constituyen el punto de referencia central para todas las mediciones de campo. Si no son consistentes ni exactos, los datos medidos resultarán poco confiables. A partir de los patrones primarios, se preparan patrones de transferencia para usar en el campo a fin de comparar el desempeño de las unidades individuales de monitoreo. Este es el concepto de *intercalibración*. Si se corrige el desempeño de las unidades de monitoreo en el campo individualmente, se puede mantener la uniformidad de las mediciones dentro de la red.

La técnica de la intercalibración de la red es una herramienta poderosa para asegurar una alta calidad de los datos, así como la integridad y comparabilidad de los sistemas de monitoreo de la contaminación operados a escala nacional o internacional. Esta técnica permite hacer referencias cruzadas de conjuntos de datos individuales a un patrón común; de ese modo, se logra la uniformidad completa de las mediciones a lo largo de una red y, de este modo, se asegura su representatividad y utilidad.

La combinación de las intercalibraciones de los patrones primarios a escala internacional y las intercalibraciones de los sitios de monitoreo dentro de las redes se puede usar para impulsar la armonización de las mediciones ambientales a escala internacional, lo cual, a la vez, facilita la transferencia de datos, la colaboración y la cooperación internacionales para la gestión mundial de la calidad del aire.

El PNUMA y la OMS convocaron a una reunión de expertos designada por los distintos gobiernos en Ginebra en noviembre de 1991 para revisar el GEMS/Aire y efectuar recomendaciones para su desarrollo futuro (OMS/PNUMA, 1992). Entre las necesidades identificadas en el marco de la reunión estuvieron las siguientes: fortalecer las medidas de AC y CC del programa de GEMS/Aire; desarrollar un plan de AC, como un punto esencial, pero también es esencial considerar el financiamiento y otros recursos para apoyar las actividades de AC y CC, lo que debe incluir auditorías, intercalibración de la red y preparación de patrones primarios. En respuesta a estas y otras recomendaciones, el PNUMA/HEM, en nombre del Programme Activity Centre del PNUMA/GEMS, y la OMS convocaron a dos grupos de trabajo de expertos en setiembre de 1992 para tratar diversos temas; entre ellos, los patrones primarios y la intercalibración. El volumen presentado a continuación se basa en estas deliberaciones.

Este documento brinda información sobre lo que se puede hacer, cómo y dónde se debe realizar y presenta algunas recomendaciones al respecto. Abarca los laboratorios de patrones primarios y los instrumentos de monitoreo in situ, los muestreadores activos y pasivos y los instrumentos automáticos. Si bien está dirigido a los participantes en la red de GEMS/Aire, está concebido para brindar una visión general a todo científico involucrado en el monitoreo del aire que desee saber cómo garantizar que los sistemas de monitoreo de la calidad del aire proporcionen datos confiables, comparables y de alta calidad.

PARTE 1: MÉTODOS DE CALIBRACIÓN CON PATRONES PRIMARIOS

2. TÉCNICAS PARA EL DISEÑO DE PATRONES PRIMARIOS

La siguiente sección describe las metodologías vigentes para la preparación y el control de mezclas de gases patrón primarios para la calibración de los analizadores de calidad del aire.

Las técnicas descritas en esta sección se relacionan con la preparación de patrones primarios en laboratorio. En la parte 2 se discute la aplicación de estos patrones a las calibraciones de campo, a través de patrones secundarios o de transferencia.

El suministro de mezclas de gases patrón desempeña un papel fundamental en el programa global de aseguramiento de la calidad de toda red de monitoreo de la calidad del aire. Las técnicas descritas aquí se han desarrollado específicamente para aplicarlas con analizadores automatizados, pero algunas se pueden usar fácilmente para comprobar la exactitud de técnicas simples de monitoreo, tales como los tubos de difusión o muestreadores activos (burbujeadores).

Se describe una variedad de técnicas diferentes para la preparación de gases patrón primarios. Un gas patrón primario es una mezcla de gases cuya concentración y composición se conoce por principios físicos. Para brindar una verificación cruzada entre métodos de preparación de patrones primarios, se recomienda usar varios métodos diferentes, si es posible, para cada especie gaseosa.

Cuadro 1. Métodos comúnmente usados para la preparación de gases patrón primarios

ESPECIES CONTAMINANTES	MÉTODO
Óxido nítrico	Dilución estática Dilución dinámica Titulación en fase gaseosa
Dióxido de nitrógeno	Dilución estática Dilución dinámica Tubos permeables Titulación en fase gaseosa
Dióxido de azufre	Dilución estática Dilución dinámica Tubos permeables
Monóxido de carbono	Dilución estática Dilución dinámica Cilindro preparado gravimétricamente
Ozono	Fotometría ultravioleta Titulación en fase gaseosa

En el cuadro 1 se resumen los métodos apropiados de preparación de patrones para las diferentes especies contaminantes. Estos métodos se han desarrollado en un lapso muy amplio y son usados rutinariamente por muchos laboratorios en todo el mundo. Gran parte del equipo especializado requerido está disponible en el mercado o puede ser construido para alcanzar criterios específicos de desempeño. La lista de los posibles métodos de preparación incluida en este documento no es necesariamente exhaustiva, pero hemos tratado de concentrarnos en los métodos más usados, aceptados y efectivos en función de los costos. El cuadro 1 enumera los métodos primarios para generar gases de concentración conocida. Además, los métodos de análisis químico se pueden usar para determinar la concentración de gases de calibración generados por cualquier medio. Estos se tratan brevemente en otro volumen de esta serie (PNUMA/OMS, 1994b).

Se han publicado varios trabajos que ofrecen una revisión de los métodos de generación de mezclas de gases patrón (Barrat, 1981; Lechnitz, 1983; Namiesnik, 1984). Estos brindan detalles adicionales acerca de los métodos tratados en este documento y también describen métodos adicionales.

2.1 Preparación de gas cero

El gas cero es esencial en los procesos de calibración para determinar el punto cero de análisis y para la dilución de los gases patrón. Los gases cero están comercialmente disponibles en forma comprimida o se pueden producir mediante el lavado del aire ambiental.

De manera ideal, el gas cero debe ser idéntico al aire ambiental del sitio de medición pero sin el contaminante de interés. Generalmente, los cilindros de aire cero contienen aire sintético (únicamente O₂ y N₂) y, por consiguiente, no contienen otros gases interferentes que podrían afectar las mediciones. Esto puede causar problemas; por ejemplo, los analizadores fotométricos de llama tienen un efecto de CO₂ y, por ende, el aire sintético no se puede usar como gas cero ni para la preparación de patrones de calibración para estos analizadores.

Por este motivo, para el gas cero se recomienda el uso de aire ambiental lavado (esto es, aire ambiental sin el contaminante de interés). El gas cero se puede preparar en el sitio, pero esto no garantiza la completa remoción del contaminante de interés. También se recomienda usar aire seco para el aire cero y para el aire de dilución, a fin de que todas las calibraciones se efectúen con una humedad conocida y constante; es decir, cero. Además, antes de aplicar cualquier "lavador" químico o catalítico, se debe remover la humedad de la muestra de aire. Se puede usar *silica gel* (sílice gelatinosa) o algún humedecedor comercial para secar el aire. El material particulado se debe remover del aire antes y después del lavado y para ello se puede usar fibra de vidrio, teflón, polipropileno o filtros de celulosa.

Los siguientes "lavadores" se recomiendan para cada uno de los contaminantes prioritarios de GEMS/Aire:²

- SO₂ carbón activado (yodado), tamiz molecular.
- NO (oxidación a NO₂ seguida por un lavado como NO₂) permanganato de potasio en alúmina ("Purafil") más carbón activado; trióxido de cromo en *silica gel* más, por ejemplo, el tamiz molecular.
- NO₂ carbón activado, tamiz molecular (posiblemente, *silica gel*).
- CO *silica gel* más óxido de cobre o cobre ("Hopcalite"), catalizador de platino calentado, tamiz molecular.
- O₃ carbón activado.

Es importante señalar que el *silica gel* y los tamices moleculares se pueden regenerar mediante el calentamiento.

2.2 Tubos permeables

Los tubos permeables son pequeños recipientes cubiertos con un pistón permeable ("poroso"). Las especies contaminantes requeridas se colocan en el tubo en estado líquido, lo cual establece un equilibrio con su fase de vapor en el tubo. El vapor se esparcirá a través del pistón (generalmente de teflón) de manera constante, siempre que el tubo mantenga una temperatura constante (y también una presión constante, pero no se requieren precauciones especiales para asegurarla). El método se describe en la ISO 6349 (1979), que muestra un procedimiento de baño María para el control de la temperatura. A menudo, se usan hornos comerciales en lugar del baño María, pues también proporcionan un flujo de aire lavado para diluir el gas permeable a una concentración utilizable, cercana al ambiente. En la figura 1 se observa un esquema de ese sistema comercial. La temperatura del tubo permeable debe estar en el rango de 0,1 °C y el gas de dilución debe estar seco. Los tubos permeables poseen una tasa de permeabilidad certificada por el fabricante. Sin embargo, se recomienda que la tasa real de permeabilidad del aparato usado en el laboratorio se determine mediante el pesaje continuo del tubo. Se debe tener gran cuidado con la operación del sistema y el manejo del tubo permeable durante el pesaje. En especial, el tubo debe mantenerse seco aun durante el procedimiento de pesaje. Los nuevos tubos permeables solo se pueden usar para producir gases patrón de calibración luego de una serie de pesajes del tubo para demostrar que la tasa de permeabilización es estable. Se puede calcular la concentración del gas de rango* usando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración (ppb)} = \frac{W.R.T}{F.a.P} \quad (1)$$

donde W = pérdida de peso del tubo (ng x min⁻¹)

² Thermo Environmental Instruments, Inc. (1990); Perrin et al. (1980); Levaggi et al. (1972).

* El gas de rango (*span gas*) es aquel que sirve para determinar el rango del instrumento (nota de traducción).

- R = constante de gas ($8,2054 \times 10^{-2} \text{ L x atm x K}^{-1} \text{ x mol}^{-1}$)
- T = temperatura ambiente (K)
- F = tasa de flujo medida (L x min^{-1})
- a = peso molecular de la especie (g x mol^{-1})
- P = presión (atm)

Este método produce un suministro constante de gas de rango y es particularmente apropiado para operaciones automáticas, sin participación del personal, tales como los controles automáticos de gas cero y de rango en las estaciones de monitoreo. Sin embargo, los tubos permeables solo están disponibles para un conjunto limitado de contaminantes (aquellos que tienen un punto de ebullición dentro del rango apropiado). Los tubos permeables más comúnmente usados sirven para NO_2 y SO_2 .

Diversos proveedores venden calibradores portátiles de tubos permeables. Muchos de estos permiten la calibración de puntos múltiples para NO_2 y SO_2 y pueden ser útiles para el control en el lugar de operación de los analizadores. Como una alternativa, se pueden usar cilindros de gas comprimido (sección 2.7).

2.3 Dilución estática

En principio, el sistema de dilución estática consta de un recipiente de volumen fijo, en el cual se mezcla un pequeño volumen de contaminantes puros con gas de dilución para obtener directamente un gas de rango de concentración conocida (ISO 6144, 1981). Esta es una técnica muy flexible, ya que se puede usar para muchas especies contaminantes y para casi cualquier gas de dilución. Esto es importante, ya que el óxido nítrico se debe usar con nitrógeno como gas de dilución para prevenir la oxidación, mientras que las mezclas de dióxido de azufre que se utilizan con analizadores automáticos de fluorescencia ultravioleta deben estar en aire. Además, el operador puede elegir la concentración nominal del gas de calibración simplemente al seleccionar el volumen de contaminante añadido.

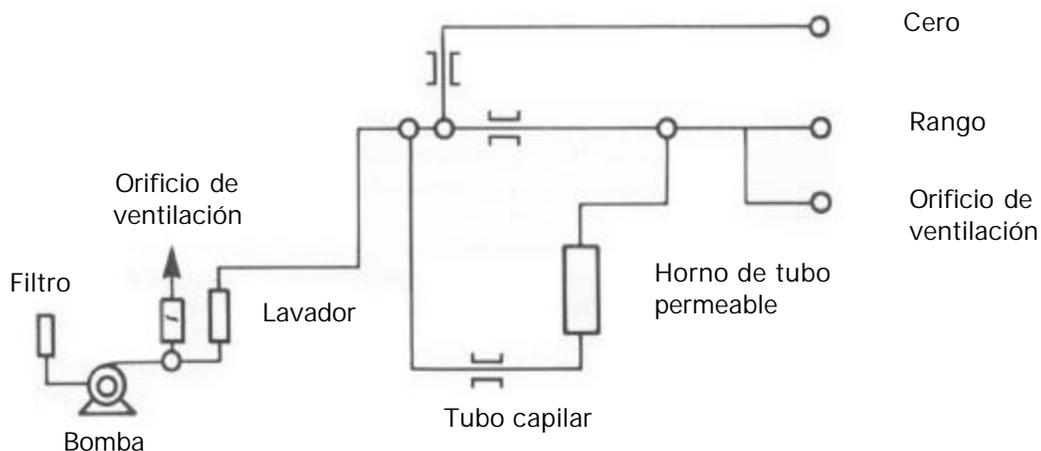


Fig. 1. Diagrama de horno permeable

Los frascos de dilución tienen que estar hechos de materiales inertes como el vidrio y el acero inoxidable. En la figura 2 se muestra un equipo característico. El recipiente requiere reguladores de temperatura y presión. El volumen mínimo debe ser aproximadamente 50-100 litros (aunque son posibles volúmenes mayores). El recipiente debe ser seguro para operar a presiones absolutas de aproximadamente 2 bar. Si este solo se puede usar a una presión máxima menor que 2 bar, el volumen total debe ser mayor para producir suficiente gas de calibración. En el caso de recipientes de menor volumen, no se requiere una mezcla mecánica de gas. La especie contaminante pura se agrega con una jeringa al gas de dilución en el recipiente a presión atmosférica. Normalmente, se requiere una jeringa de 100 μL para NO y SO₂, pero si este método se aplica para CO, se requerirá una jeringa de aproximadamente 5 mL, ya que las concentraciones ambientales de CO en áreas urbanas se encuentran comúnmente en el rango de ppm. Se agrega más gas de dilución al recipiente y se registra la presión de llenado final. Esta adición producirá dentro del recipiente turbulencia suficiente para generar una mezcla homogénea. La concentración del gas de calibración se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración (ppb}^*) = \frac{10^9 \cdot V_p \cdot P_a}{V_v \cdot P_f} \quad (2)$$

donde V_p = volumen de la especie contaminante pura agregada (litros)
 V_v = volumen del recipiente de dilución estática (litros)
 P_a = presión atmosférica (atm)
 P_f = presión final del recipiente lleno (atm)

* *ppb*: *parts per billion* (siglas en inglés de "partes por miles de millones")

El equipo descrito anteriormente proporcionará concentraciones de gas patrón en el rango de 200-1.000 ppb, lo cual depende del volumen de gas añadido.

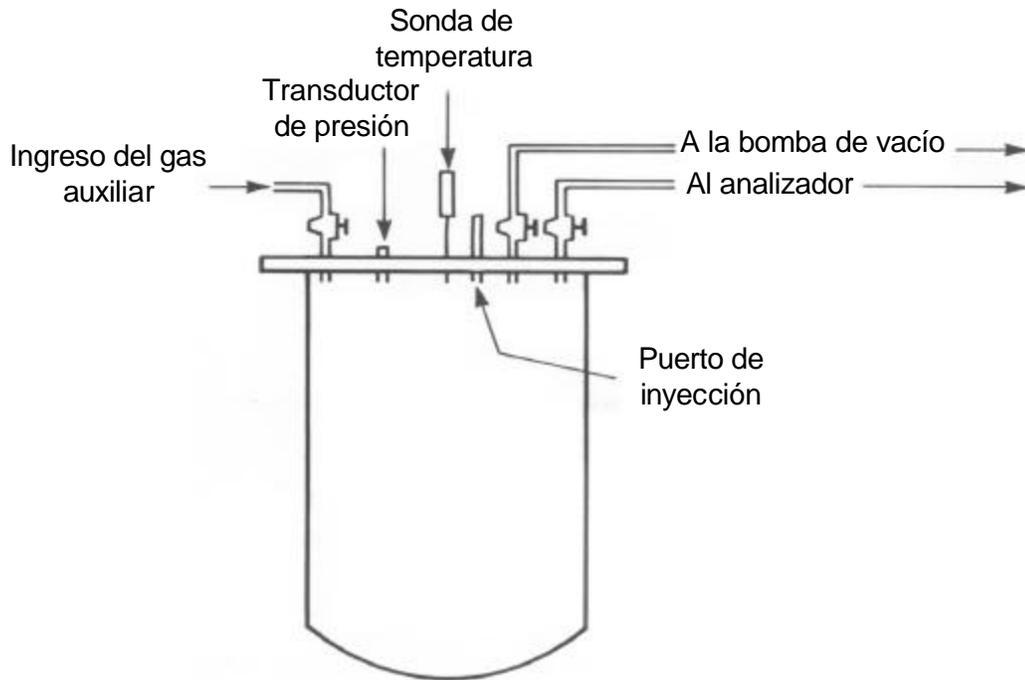


Fig. 2. Diagrama del aparato de dilución estática

2.4 Dilución dinámica

La dilución dinámica se puede usar para producir concentraciones controladas de todos los contaminantes gaseosos prioritarios de GEMS/Aire, excepto el ozono (es decir, CO, NO, NO₂ y SO₂). Supone la dilución de una mezcla de alta concentración de un cilindro con aire o nitrógeno para producir concentraciones de gas de calibración cercanas a las del ambiente (ISO 6145/1, 1986). La figura 3 muestra un diagrama del aparato usado para esto. Los flujos se controlan con controladores del flujo de masa térmica, cuyo rango puede variar continuamente y así permitir la producción de cualquier concentración de gas de calibración. Sin embargo, los flujos combinados deben ser mayores que el flujo requerido por el analizador. Los flujos se pueden medir usando un medidor de flujo simple de película de jabón. La tubería usada para conectar los componentes del aparato de dilución debe ser de politetrafluoretileno (PTFE) y debe ser lo más corta posible para minimizar las reacciones con las paredes. Para asegurar flujos confiables del gas del cilindro y del gas de dilución (por lo general, aire cero), se deben usar controladores de flujo de masa para ambos canales. Una ventaja de este método es que los cilindros de alta concentración son generalmente más estables que los de baja concentración, usados rutinariamente para la calibración de instrumentos en el campo. Esta técnica permite realizar calibraciones de puntos múltiples al simplemente alterar uno o ambos flujos. Esto brinda una medición de la linealidad de la respuesta del analizador. Para el caso del CO, se puede usar directamente el flujo del cilindro de alta concentración (Cuadro 1. Método del cilindro gravimétricamente preparado), debido a las altas concentraciones de CO en el aire urbano.

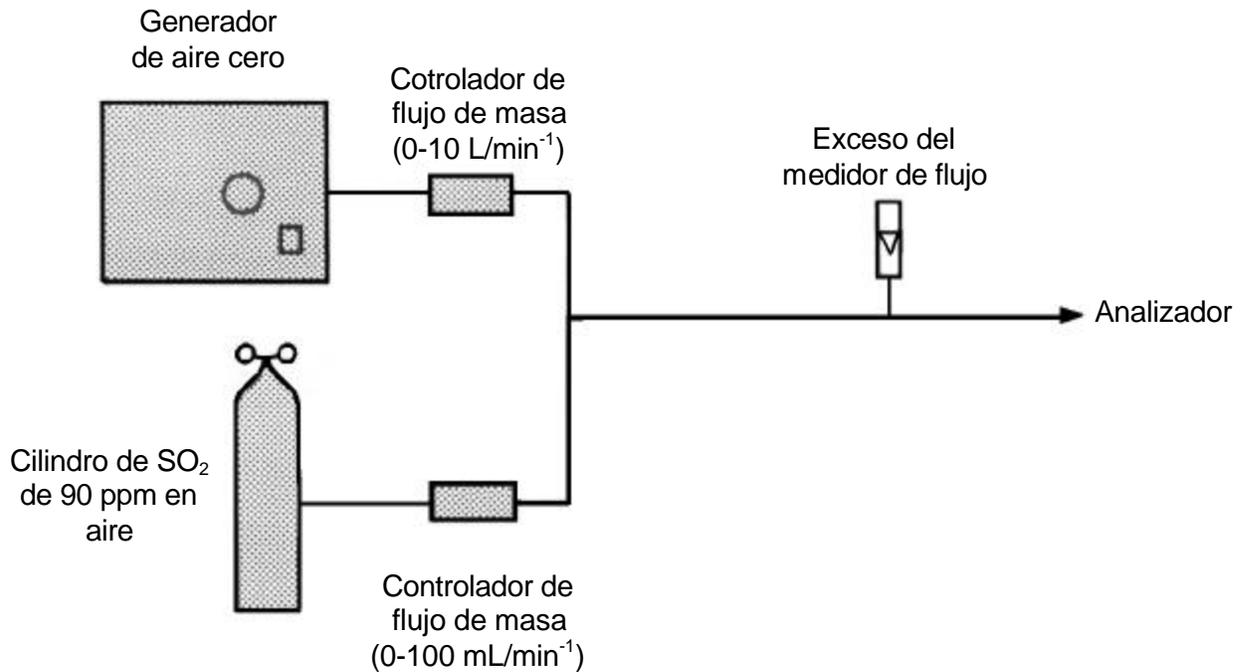


Fig. 3. Diagrama del aparato de dilución dinámica

Los cilindros de alta concentración usados para la dilución dinámica, generalmente de 100 ppm, se pueden producir gravimétricamente mediante el gas suministrado con una exactitud de 1%. De esta manera, se conoce la concentración con exactitud y el tipo de cilindro resulta apropiado para usarlo como patrón primario. Por lo general, los cilindros de alta concentración se adquieren de proveedores comerciales de garantía.

La concentración del gas de rango producida por la dilución dinámica se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración (ppb)} = 10^3 \cdot C_{std} \cdot \frac{F_{std}}{F_{dil} + F_{std}} \quad (3)$$

donde C_{std} = concentración del cilindro estándar (ppm)
 F_{std} = tasa de flujo del gas patrón (L/min⁻¹)
 F_{dil} = tasa de flujo del gas de dilución (L/min⁻¹)

Este método es ideal para producir gas de calibración durante un periodo determinado; por ejemplo, de 2 a 3 días. Por lo tanto, también puede ser apropiado para probar los muestreadores pasivos o activos que requieren exposición integrada del contaminante.

2.5 Titulación en fase gaseosa

La titulación en fase gaseosa (TFG) usa la reacción estequiométrica entre el NO y el ozono para producir NO₂:



Esta técnica se puede usar para la calibración de NO_x (NO + NO₂) u O₃ cuando la especie que se va a tratar se haya titulado contra el exceso del otro reactivo (Westerberg y Lund Thomsen, 1983). En concentraciones cercanas a las del ambiente, la reacción no puede considerarse instantánea; se debe incorporar un recipiente de mezcla con el volumen suficiente para que se complete por lo menos 99% de la reacción. Para calibraciones de NO, se puede conectar un analizador de ozono al recipiente de mezcla para verificar la presencia del ozono sin reaccionar. El método de TFG también permite comprobar la eficiencia del convertidor NO₂ → NO en analizadores quimioluminiscentes para NO_x. Este método genera una mezcla de gas patrón cuya concentración se conoce a partir de la titulación.

La figura 4 presenta un esquema del aparato. El NO se produce de manera similar a la dilución dinámica y usa un cilindro de alta concentración diluido con aire a través de los controladores de flujo de masa. El ozono se produce al pasar el aire lavado por un tubo de vidrio cuarzo expuesto a una fuente estabilizada de luz ultravioleta. La concentración de O₃ varía al mover un obturador a través de la lámpara.

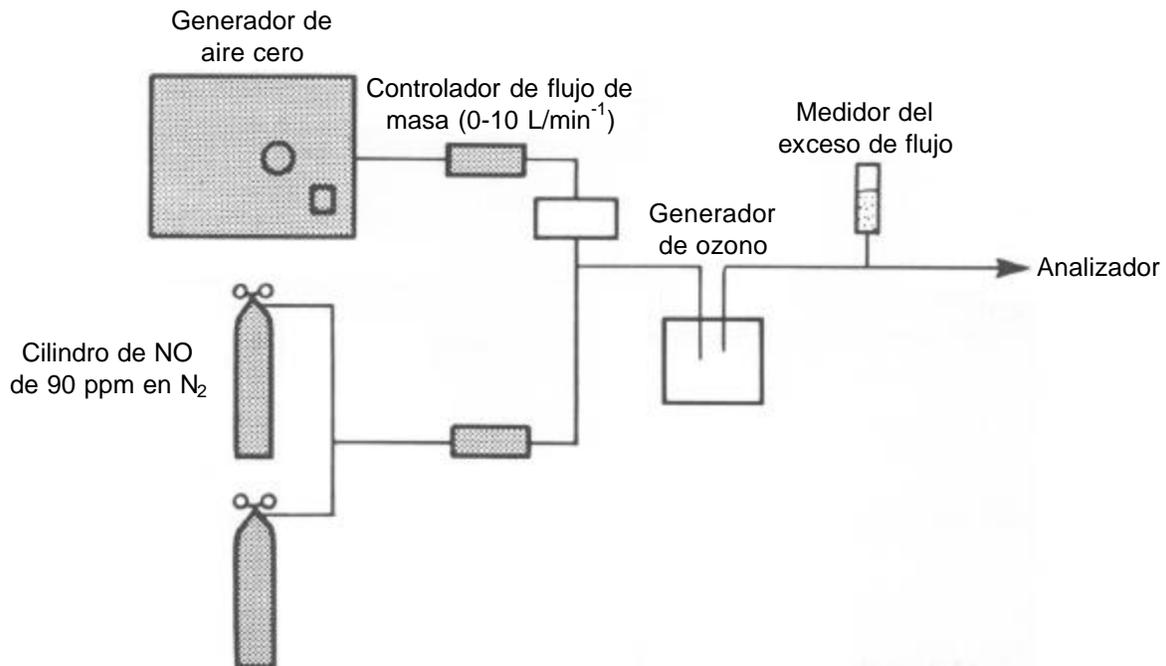


Fig. 4. Diagrama del aparato de titulación en fase gaseosa

2.6 Fotometría ultravioleta

Este método para la determinación de ozono usa un fotómetro ultravioleta para medir la concentración de O_3 . El fotómetro usa la ecuación de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-a L c) \quad (5)$$

donde I = intensidad de la luz a través del ozono

I_0 = intensidad de la luz a través del aire lavado

a = coeficiente de absorción a 254 nm ($308 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

L = longitud del trayecto

c = relación de concentración por volumen

Para calibrar un analizador de O_3 , se instala un generador de O_3 para producir una concentración adecuada, y el analizador y el fotómetro se instalan en paralelo para medir el gas de calibración. Se comparan las señales de salida de ambos instrumentos. La operación se repite para las diferentes concentraciones de O_3 . El método se puede verificar si se lo compara con la titulación en fase gaseosa. El fotómetro usado para la normalización se debe comparar con otros analizadores, utilizando el mismo generador de ozono. El método de fotometría ultravioleta es particularmente útil para el trabajo de campo, ya que el equipo es portátil. En la figura 5 se observa un diagrama del equipo.

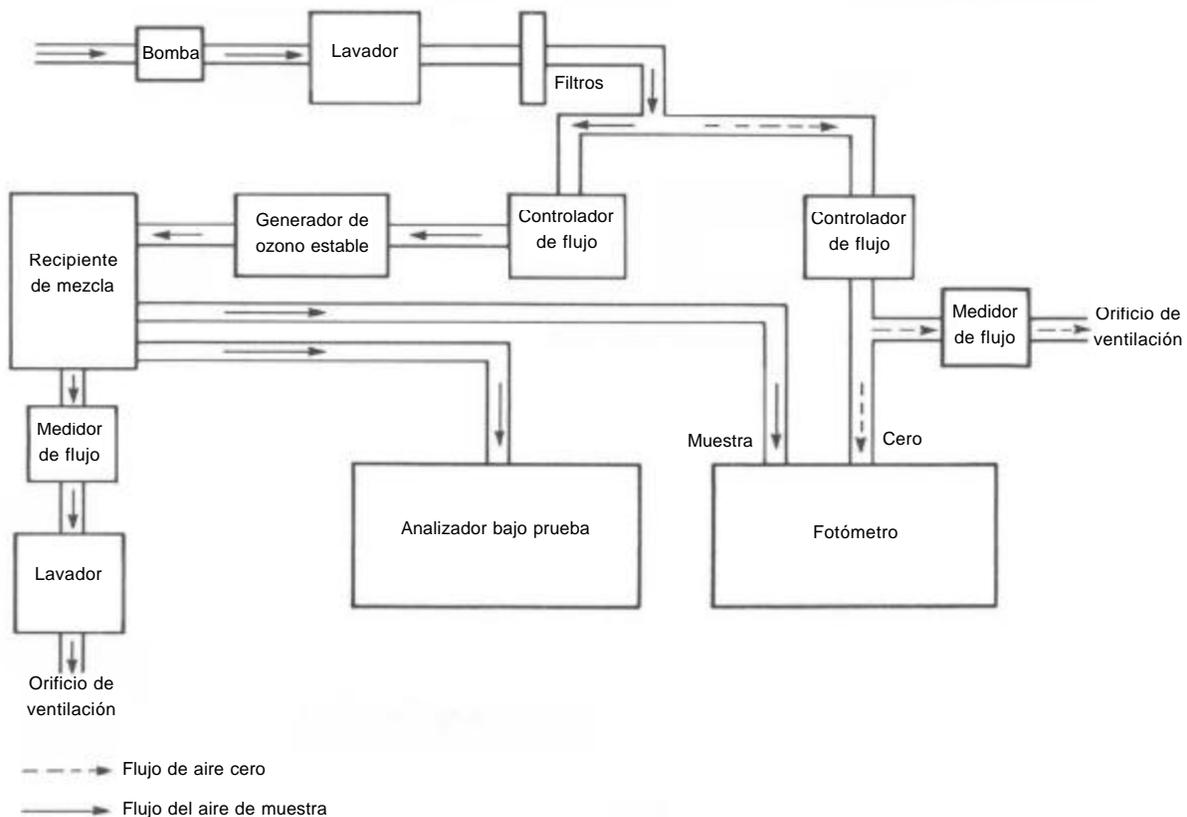


Fig. 5. Diagrama del sistema de calibración de ozono

2.7 Cilindros de gas comprimido como patrones de transferencia

Diversos proveedores comerciales proporcionan mezclas de gas comprimido que contienen especies contaminantes en concentraciones cercanas a las del aire ambiental. Por lo general, estos cilindros son estables si se usan con cuidado y pueden ser muy útiles como fuentes de gases de calibración para efectuar las calibraciones en el sitio. La concentración de la mezcla en el cilindro se debe verificar en el laboratorio por comparación con un gas patrón primario preparado mediante alguna de las técnicas descritas. Es importante que la concentración se compruebe de este modo, ya que los valores certificados otorgados por el fabricante pueden ser inexactos o la concentración puede resultar inestable tras un periodo prolongado de uso. Los cambios producidos durante el almacenamiento pueden ser una fuente importante de error.

Un inconveniente central en el uso de cilindros de gas comprimido es la dificultad de transporte. Los cilindros están sujetos a una serie de reglamentos de seguridad; por ejemplo, no pueden ser trasladados en ciertos medios de transporte de pasajeros o por aire. Por lo tanto, su uso en zonas remotas puede generar largos retrasos.

2.8 Análisis químico

Se pueden usar técnicas de análisis químico reconocidas para determinar la concentración de gases preparados por otros medios. Por ejemplo, muchas de las técnicas analíticas usadas por los muestreadores activos de calidad del aire (PNUMA/OMS, 1994b) también se podrían utilizar en un laboratorio de calibración de gases. Por consiguiente, se puede aprovechar la experiencia ganada y el equipo disponible para poner en práctica estas técnicas.

Sin embargo, en la medida en que estas técnicas analíticas no se pueden considerar absolutas, solo se pueden usar como un medio adicional para verificar la confiabilidad de los métodos físicos descritos anteriormente.

2.9 Selección de métodos

En el cuadro 2 se resumen algunas características prácticas y económicas importantes de los diversos métodos. Los métodos de preparación descritos aquí serán útiles para laboratorios que operan con analizadores automáticos continuos. Los contaminantes medidos, la pericia del personal y los recursos financieros disponibles son factores que pueden influir en la elección de métodos de preparación (y calibración).

La dilución estática es particularmente útil para NO y SO₂, mientras que los tubos permeables son apropiados para NO₂ y SO₂. Los cilindros preparados gravimétricamente son los más apropiados para CO y se los considera como el método más sencillo. Los tubos permeables requieren habilidad y cuidado en su operación y son útiles cuando se

requiere un rango único o pequeño de concentraciones de la escala. La dilución estática usa el mismo equipo para más de una especie contaminante y se puede generar fácilmente un rango de concentraciones para cumplir requisitos particulares. Sin embargo, el personal que opera este equipo requerirá una capacitación especializada; además, el método necesita más insumos como cilindros de gas comprimido para el contaminante y el diluyente, jeringas y otros accesorios. Cuando las calibraciones incluyen NO y O₃, la TFG permitirá la comparación directa de los patrones para ambos contaminantes. Este método requiere mucha habilidad, es particularmente sensible a los efectos ambientales y solo se debe aplicar rutinariamente bajo condiciones óptimas para asegurar resultados confiables.

Cuadro 2. Características prácticas y económicas de los métodos de gases patrón primarios

Métodos	Concentración más baja disponible (ppb)	Volumen	Precisión (%)	Costo mínimo del equipo (US\$)	Tiempo para cambiar la concentración	Nota
Tubos permeables	10	medio	2-5	1.000	Minutos	a
Dilución estática	200	50-100 L	3-5	2.000	2-4 horas	b
Dilución dinámica	10	alto	3-5	3.000	< 5 min	
Titulación en fase gaseosa	10	medio	3-5	3.000	Minutos	c
Fotometría ultravioleta	10	-	~ 5	20.000	Minutos	d
Cilindros	50	1-4 m ³	5	500		e
Químico	20	-	>5	1.000	Horas	f

- a: El tiempo para cambiar la concentración depende del diseño de los instrumentos; algunos no se pueden regular.
- b: Se pueden producir concentraciones inferiores, pero con un mayor nivel de incertidumbre relativa.
- c: Se requiere tener mucho cuidado para lograr una alta precisión.
- d: Solo para el ozono.
- e: Se debe verificar la estabilidad del cilindro durante su periodo de vida.
- f: Es posible que se requiera, además, equipos costosos, pero en un laboratorio bien equipado este instrumental debería estar disponible.

3. IMPLEMENTACIÓN DE LABORATORIOS NACIONALES DE GASES PATRÓN. UN ENFOQUE PRÁCTICO

Los gases patrón primarios y secundarios deben prepararse siempre en laboratorios de patrones primarios adecuadamente equipados. Debido a que las instalaciones y las metodologías requeridas son especializadas y a menudo costosas, estos laboratorios se deben establecer en el nivel nacional o regional. No todos los países tienen que establecer necesariamente instalaciones para la preparación de gases patrón primarios, en especial si el monitoreo se realiza en una escala limitada, pero todos los países deben tener acceso a instalaciones de este tipo en algún lugar de la región de la que forman parte. Por tanto, los laboratorios nacionales que producen gases patrón pueden desempeñar un papel significativo en el control de calidad de las mediciones del monitoreo de la calidad del aire. Estos laboratorios deben estar equipados y estructurados apropiadamente para esta tarea. El tipo de instalación requerida ya ha sido descrito en las secciones anteriores.

4. CONTROL DE CALIDAD (CC)

Es importante que los resultados producidos por un laboratorio de calibración de gases cumplan lo mejor posible con la norma establecida, pues cualquier error se reflejará en los datos del monitoreo de la calidad del aire. Los errores sistemáticos en las calibraciones se deben minimizar con la aplicación de más de una técnica de patrón primario para cada contaminante.

El uso de una carta de CC constituye una metodología común altamente recomendada para cualquier laboratorio que produce gases patrón para calibración (Miller y Miller, 1986). En la figura 6 se presenta un ejemplo que abarca un periodo de aproximadamente dos años. Esta carta de CC se desarrolló usando un analizador de gas calibrado por el gas patrón primario para medir la concentración de gas en un cilindro, el cual se designa como el cilindro de control de calidad del laboratorio, cada vez que se prepara una mezcla de gases de calibración (esto es, un gas patrón primario). Cada determinación de la concentración de un cilindro de control de calidad se grafica como una serie en el tiempo. La concentración del cilindro de control de calidad es estable y, por ello, cualquier error grave en la preparación del gas de calibración se podrá identificar inmediatamente en la carta. Cuando se usa más de un método de calibración, la carta identificará cualquier diferencia sistemática. Si se usa solo un método, la carta proporcionará un estimado real de la precisión del método. En el ejemplo, las líneas horizontales representan ± 2 desviaciones estándar, que, en este caso, representan una incertidumbre de aproximadamente $\pm 5\%$.

Para determinar la exactitud de los gases patrón preparados, se deben calibrar todas las mediciones físicas, tales como flujo, presión y temperatura, con los patrones primarios. Para asegurar que esta exactitud se mantenga, es importante repetir estas calibraciones regularmente.

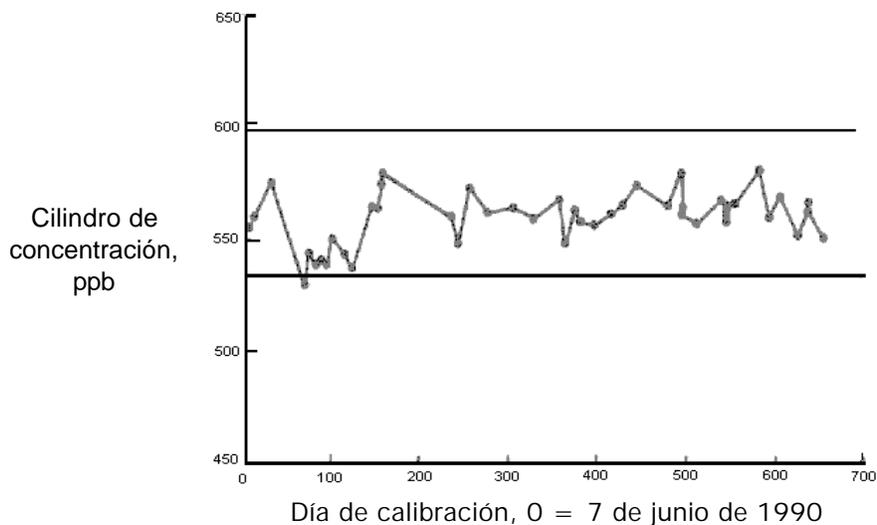


Fig. 6. Carta de control de calidad para el cilindro de referencia de NO 902

PARTE 2: INTERCALIBRACIÓN DE REDES DE MONITOREO DEL AIRE

La intercalibración se puede definir como el ejercicio que compara el desempeño de las diferentes partes de los sistemas de monitoreo mediante el uso de un gas común, suministrando una solución analítica o un sistema de pruebas transportado a cada campo o laboratorio bajo evaluación.

Existen dos tipos de intercalibración de redes: 1) se pueden comparar directamente los laboratorios de calibración y los patrones de transferencia; 2) se puede realizar la intercalibración directa en los sistemas completos de monitoreo y la infraestructura usada para producir datos de la red. Esta sección discute esta última técnica, muestra cómo se ha aplicado a las redes continuamente instrumentadas y cómo se puede modificar para adaptarla a las necesidades de las redes que usan tecnologías de monitoreo más simples.

5. TÉCNICAS PARA LA INTERCALIBRACIÓN DE REDES

5.1 Intercalibración de laboratorios de patrones primarios

La intercalibración de laboratorios que preparan patrones primarios (véase la parte 1) permite armonizar los gases de referencia usados en las redes de monitoreo individuales. Esta técnica no pretende relacionar las mediciones actuales de la red sino los patrones de referencia sobre los cuales se basan estas mediciones.

A continuación se presenta un resumen de un esquema característico para esta tarea:

- 1) Se elige un laboratorio central para coordinar el ejercicio. Este laboratorio es el responsable de proporcionar un patrón de transferencia para realizar la intercalibración.
- 2) El patrón de transferencia se envía a cada laboratorio participante por turno. Cada laboratorio realiza una evaluación independiente de la concentración del patrón de transferencia.
- 3) El laboratorio coordinador coteja los resultados de cada participante. Se analiza la exactitud de los datos de cada estimación de laboratorio con respecto a la concentración del patrón de transferencia para determinar la consistencia entre los laboratorios.
- 4) Los laboratorios que proporcionan resultados inconsistentes con otros deben investigar las razones de esas diferencias y la colaboración entre laboratorios podría ayudar a solucionar este problema.

En el anexo 1 se presentan los resultados de este tipo de ejercicio. Estos resultados pertenecen al Programa de Aseguramiento para Mediciones de SO₂ de la Comunidad Europea, realizado en 1984-1985 (Payrissat et al., 1990) y muestra cómo una intercalibración puede reflejar la consistencia entre laboratorios en la determinación de gases primarios.

5.2 Intercalibración de los analizadores para monitoreo en el sitio y de los procedimientos de operación

Esta técnica muestra la necesidad de comparar directamente el grupo completo de procedimientos operacionales dentro de una red de monitoreo individual. Esto es necesario para asegurar que la información de la red es totalmente representativa del sitio donde el monitoreo se llevó a cabo. Para decirlo simplemente, ejercicios de este tipo buscan asegurar que, por ejemplo, las 50 ppb de ozono medidas en el sitio A de una red sean equivalentes a las 50 ppb de ozono medidas en los sitios B, C y D.

Es importante asegurar esta representatividad cruzada en una red de múltiples operadores. Cada grupo de operadores puede usar metodologías y patrones de calibración diferentes que —aunque consistentes dentro de un subconjunto de sitios de una red— pueden no ser constantes con respecto a la red de monitoreo tomada en conjunto. Un procedimiento de intercalibración completamente independiente identificará y cuantificará las diferencias resultantes de las metodologías no normalizadas usadas en la producción de datos en la red.

Es importante señalar que las pruebas se realizan en el punto actual de medición; por ello, las condiciones de operación normales se simulan con mucha exactitud. El procedimiento básico que se recomienda es el siguiente:

- 1) Se nombra a una organización competente para realizar la intercalibración de la red. Esta organización proporcionará los gases patrón y otros aparatos requeridos para efectuar el ejercicio, así como el personal (equipo auditor) para ejecutar el trabajo de campo necesario.
- 2) Se debe visitar cada sitio de monitoreo por turnos y usar el instrumental del lugar para evaluar la concentración del gas patrón. En la medida de lo posible, se deben incluir todas las partes de la cadena de medición normal en esta evaluación, desde los equipos del sistema de muestreo hasta el procesamiento de datos o los procedimientos de análisis químico aplicables en ese momento (a este procedimiento se le denomina *auditoría del desempeño*).
- 3) La consideración de los estimados realizados en cada sitio de monitoreo permitirá identificar rápidamente cualquier desviación gruesa. La ubicación de los resultados alrededor del promedio de todos los estimados también brindará un buen indicador del desempeño general de la red. Obviamente, un conjunto de

resultados con una baja desviación estándar respecto del promedio es un indicador de la consistencia de las mediciones realizadas en toda la red.

- 4) El "valor verdadero" de la concentración patrón debe ser cuantificado de manera independiente por la entidad que realiza la intercalibración. Esto se puede hacer a través de un análisis de laboratorio del patrón de calibración primaria. Después, este "valor verdadero" puede compararse con el promedio de todos los estimados de los diferentes sitios de monitoreo.

Este procedimiento conducirá a las siguientes conclusiones:

- a) Los sitios que presenten problemas gruesos se pueden identificar fácilmente. La naturaleza de esos problemas puede investigarse después (de ser necesario, mediante auditorías del desempeño del sistema técnico) y se podrá tomar las acciones correctivas correspondientes. La experiencia ha demostrado que pueden surgir problemas en cualquier punto de la cadena de medición, los que van desde líneas de muestreo sucias hasta errores de laboratorio de calibración primaria.
- b) Una baja desviación estándar en el valor promedio es un indicador de que las *bases de datos de las redes son consistentes*. El equilibrio entre el valor promedio y el "valor verdadero" muestra que se están produciendo bases de datos *que tienden a ser exactas*.
- c) En correspondencia, una alta desviación estándar en el promedio representa mediciones inconsistentes y una diferencia significativa entre el promedio y el "valor verdadero" por lo general muestra mediciones inexactas.

Si las intercalibraciones de la red se repiten a intervalos regulares (por ejemplo, anuales) se puede determinar el desempeño de la red en escalas de tiempo prolongadas. Se espera que, conforme se descubran y rectifican los problemas, se incremente el grado de comparabilidad a lo largo de una red correctamente manejada.

Este punto se ilustra en la figura 7, que muestra los resultados de una serie de intercalibraciones en la red nacional de monitoreo de ozono del Reino Unido. La figura 7 presenta el creciente grado de comparabilidad entre los analizadores individuales de sitios y el patrón común contra el cual se los compara. Por ejemplo, en la primera calibración en abril de 1988, 10 analizadores de un total de 17 mostraron desviaciones de más de 5% del patrón de referencia. Sin embargo, en octubre de 1990, sólo dos analizadores mostraron una desviación mayor de 5%. Este incremento en la consistencia de las mediciones de la red se produjo a pesar de que los analizadores de la red no eran nuevos. La "aceptabilidad" o no de las mediciones se define de acuerdo con los objetivos de calidad de los datos (OCD) en el plan de aseguramiento de la calidad de la red; esto es, para ser mediciones aceptables, deben cumplir con los OCD establecidos (PNUMA/OMS, 1994a).

En el anexo 2 se presentan los resultados de una intercomparación de redes típica. Estos resultados provienen de un ejercicio realizado para asegurar la calidad de los datos de la red de monitoreo de NO₂ en el Reino Unido. Demuestran el uso que se puede dar a los datos de la intercomparación y presentan la identificación de valores atípicos, la distribución de resultados alrededor del valor promedio y su comparación con el “valor verdadero”.

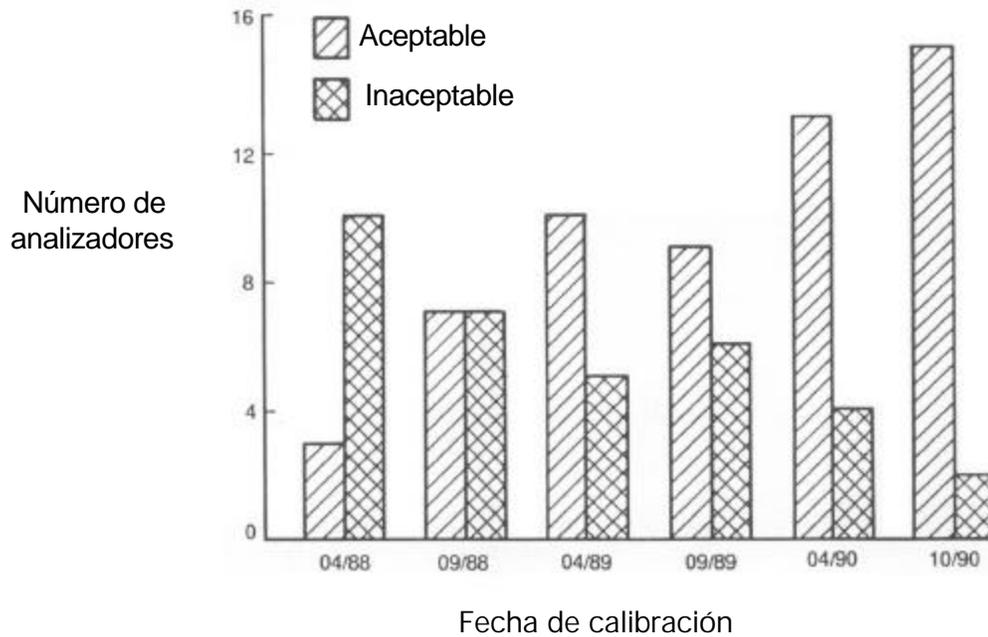


Fig. 7. Resultados de los ejercicios de intercomparación de ozono

Aunque puede ser evidente, es importante resaltar que solo se podrá obtener el máximo beneficio de los ejercicios de intercalibración si se retroalimenta a los operadores del sitio con información. Solo un intercambio eficiente de información en ambos sentidos puede asegurar que los conocimientos obtenidos se compartan entre los participantes de la red, de modo que se reduzca la probabilidad de que los errores se repitan y se incremente la habilidad general para reconocer las fuentes de error. Las auditorías y los ejercicios de intercalibración no se deben considerar como simples pruebas destinadas a buscar el error sino como un medio positivo para que todos los interesados puedan obtener la calidad de información necesaria para hacer que el trabajo resulte confiable. No solo se deben identificar las fuentes técnicas del error sino que también se debe discutir abiertamente todo tipo de problemas que surjan del error humano. Además, estas experiencias deben transmitirse. Una descripción clara y transparente de las fallas producidas ayudará a que otros operadores no cometan errores similares.

5.3 Combinación de las intercalibraciones de patrones primarios y de sitios de monitoreo

Un sistema completo para asegurar la comparabilidad de los datos tanto en el interior de las redes individuales como entre las diferentes redes nacionales utilizará una combinación de las técnicas discutidas en las dos secciones anteriores. Los métodos identificados en la sección 5.1 intercalibran los laboratorios que producen gases patrón primarios y aseguran la armonización internacional. Las técnicas discutidas en la sección 5.2 relacionan los gases patrón primarios con los datos de la red de monitoreo y permiten evaluar el nivel de uniformidad dentro de una red de monitoreo individual.

6. INTERCALIBRACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA RED Y AUDITORÍA DEL SITIO: IMPLICANCIAS OPERACIONALES

Las intercalibraciones de la red pueden ser provechosamente combinadas con los procedimientos de auditoría del control de la calidad in situ. El objetivo final de ese ejercicio es asegurar que se produzcan datos de alta calidad de un sitio de monitoreo específico o en una red de sitios. Por ello, es sumamente importante evaluar críticamente el nivel de desempeño de los diferentes aspectos de las operaciones en el sitio.

Además de realizar los procedimientos de intercalibración actuales, el auditor revisará y evaluará lo siguiente:

- 1) Las condiciones del sistema de muestreo. Asegurar que las líneas de muestreo no estén contaminadas ni presentan fugas.
- 2) Los procedimientos rutinarios de campo a cargo del personal local. Esto incluye inspeccionar los registros importantes y solicitar al personal local que haga una demostración de sus actividades de campo. Es una excelente oportunidad para que los operadores locales hagan preguntas y aclaren puntos sobre su trabajo en los lugares de monitoreo. Las visitas regulares de auditoría y la retroalimentación entre operadores y gerentes son un aliciente y sirven para demostrar al personal local que la información que ayudan a producir es valiosa.
- 3) Verificar si los criterios originales de ubicación aún son válidos y que no haya ocurrido nada que pudiera comprometer la representatividad de los datos recolectados.

Es importante resaltar que los procedimientos de intercalibración actuales se realizan en todo el sistema de monitoreo *tal como se encuentra*. Por ejemplo, si se descubre una fuga en las líneas de muestreo, las pruebas continuarán sin que se haya rectificado la falla. De esta manera, los efectos de estos problemas se cuantifican con exactitud para que luego sea posible corregir los datos. Si fuese posible, se deberán repetir los procedimientos más importantes una vez que se haya solucionado el problema para brindar estimados del tipo "antes y después".

Después de un ejercicio de intercalibración, es recomendable volver a evaluar los datos para asegurar que los resultados son el reflejo de información de calidad.

6.1 Patrones de transferencia usados en las intercalibraciones de la red

Muchos países tienen considerable experiencia en la intercalibración de sus redes nacionales de monitoreo. Por ejemplo, en el Reino Unido se han hecho ejercicios como estos para los analizadores automáticos en las redes que miden ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono (Bower et al., 1989; Bower et al., 1990; Sweeney y Stacey, 1991).

A continuación se presentan los patrones de transferencia que actualmente se usan para este propósito. Como ya se indicó, todos los patrones de transferencia usados se deben verificar independientemente contra patrones de referencia producidos en un laboratorio de calibración (véase la sección 2.7). La producción de patrones de referencia se describe en la parte 1. En la sección 7 se proponen las metodologías posibles para las redes de monitoreo basadas en muestreadores.

Óxidos de nitrógeno. Pequeños cilindros portátiles de gas comprimido de óxido nítrico en nitrógeno y dióxido de nitrógeno en aire están disponibles en concentraciones ambientales o cercanas a la ambiental. Entre los otros medios posibles para obtener una muestra reproducible están el uso de tubos permeables de dióxido de nitrógeno y la dilución de cilindros de alta concentración.

Dióxido de azufre. Como en el caso de los óxidos de nitrógeno, las muestras reproducibles se obtienen mediante el uso de cilindros de concentración cercana a la ambiental, la dilución de cilindros de alta concentración o fuentes permeables de dióxido de azufre.

Ozono. La técnica para determinar las concentraciones de ozono por fotometría ultravioleta es más estable que cualquier otro medio disponible para producir ozono. Por ello, el patrón de intercalibración de ozono recomendado es el fotómetro de ozono, antes que un generador de ozono. Se han diseñado aparatos adecuados para generar concentraciones de ozono controladas en flujos variables tanto para un fotómetro de ozono de referencia como para los analizadores *in situ* bajo calibración. En consecuencia, las calibraciones primarias de ozono se pueden efectuar en el punto de monitoreo. En otros documentos se describen ampliamente los detalles del equipo y las metodologías usadas para este propósito (Sweeney y Stacey, 1991).

Monóxido de carbono. Se pueden usar cilindros con niveles cercanos al ambiental o a concentraciones altas, los cuales son diluidos para los procedimientos de calibración.

7. APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE INTERCALIBRACIÓN A LAS REDES DE MONITOREO BASADAS EN MUESTREADORES

Como se describió anteriormente, las técnicas de intercalibración de redes propuestas dependen de que cada estación de monitoreo realice una evaluación de un patrón de transferencia bajo condiciones controladas. En principio, no existe razón por la cual las técnicas descritas para analizadores automáticos no se puedan extender o modificar para cubrir metodologías más simples de muestreo de contaminantes.

El único requisito para el éxito del sistema es que la muestra de prueba sea reproducible y refleje las condiciones normales de operación del equipo bajo prueba. Por ejemplo, cuando se calibra un analizador de quimioluminiscencia NO_x , la muestra de calibración debe tener una concentración similar a las mediciones que se llevarán a cabo.

Las siguientes dos secciones describen posibles técnicas para intercalibrar redes basadas en métodos de muestreo pasivo y activo (PNUMA/OMS, 1994b). A pesar de que se han probado completamente las técnicas de intercalibración para redes con analizadores automáticos en los últimos años, se debe enfatizar que las metodologías propuestas en este documento para redes con muestreadores se deberán desarrollar completamente y validar antes de su operación rutinaria en el campo.

7.1 Muestreadores activos

Aquí se considera la técnica del burbujeador de peróxido para dióxido de azufre como un ejemplo, aunque la metodología de intercalibración propuesta se podría aplicar a cualquier sistema de muestreo activo.

Una red de burbujeadores de SO_2 que toma muestras diarias se podría intercalibrar del modo siguiente: si la concentración ambiental promedio de SO_2 es de 15 ppb, esto nos conducirá a una concentración certera de ácido sulfúrico que está siendo recolectada en una sola muestra diaria. Por ello, para obtener resultados significativos de intercalibración, sería necesario reproducir en todos los sitios de monitoreo una concentración neta similar de ácido sulfúrico. Esto se podría realizar a través de una de estas tres formas:

- a) Producir una concentración de prueba en niveles ambientales y permitir que los burbujeadores *in situ* trabajen el ciclo normal total de 24 horas.
- b) Producir una concentración de prueba en niveles ambientales, incrementar el flujo a través del analizador por un factor de, digamos, 6, y permitir que el burbujeador tome muestras por 4 horas. La cantidad neta de SO_2 recolectada sería la misma que la observada en una muestra diaria normal.

-
- c) Producir una concentración de prueba seis veces mayor que los niveles ambientales; esto es, de aproximadamente 90 ppb; no alterar el flujo normal a través del analizador y permitir que tome muestras por cuatro horas. Como en el caso b), el SO₂ total sería el mismo que para una muestra diaria normal.

En los tres casos, las muestras se despacharían para su análisis como las muestras ambientales normales. En caso de que sea necesario, también será posible dividir exactamente la muestra para someterla a un análisis independiente por un segundo laboratorio.

El método a) tiene la ventaja evidente de que las condiciones ambientales normales se pueden duplicar con mayor precisión. La desventaja de este sistema es que demanda mucho tiempo. Si se requiriese más de una muestra, esto tendría implicaciones en el costo global del ejercicio. Los métodos b) y c) permiten tomar un número diferente de muestras, bien de la misma concentración, bien de concentración diferente.

El método c) se prefiere al método b) ya que no altera las condiciones reales de operación del burbujeador. Se requerirán pruebas preliminares para asegurar que no se produzca saturación por encima del SO₂ normal en el sistema; esto es, para asegurar que todo el SO₂ se absorba en la solución de H₂O₂. La experiencia con burbujeadores de peróxido y otros sistemas similares de muestreo activo sugiere que la saturación es improbable.

En los tres casos, la concentración de prueba se puede producir con la dilución cuidadosa de cilindros de alta concentración. Los controladores del flujo de masa se usarán luego de haber sido calibrados *in situ* al compararlos con los medidores de burbujeo. Como otra alternativa, se podría usar un calibrador portátil de tubo permeable. Sin embargo, el sistema de control del flujo de masa se calibraría con los medidores de flujo de burbujeo.

Para verificar si la concentración permanece constante durante el periodo de prueba en el tubo colector, un analizador fluorescente ultravioleta continuo tomará muestras en paralelo con el burbujeador de SO₂. En cada sitio de muestreo, el instrumento ultravioleta se calibrará antes de su uso. Por ello, la verificación de la estabilidad de la concentración de la prueba de un sitio a otro provendrá de dos fuentes: la calibración del aparato de dilución y la del analizador ultravioleta. El aire cero para el aparato de dilución se producirá al lavar catalíticamente el aire ambiental. Sería importante asegurar que la composición del aire cero sea lo más cercana posible al aire ambiental normal, junto con factores tales como temperatura y humedad relativa. Esto es consistente con el concepto general de que el sistema se debe probar en un estado tan cercano como sea posible a las condiciones normales de operación.

Además de efectuar mediciones de las concentraciones de prueba de SO₂, el procedimiento de intercalibración deberá verificar que el medidor de flujo de muestra sea exacto. Las mediciones de flujo se realizarán en varias etapas del sistema analizador neumático para asegurar que el instrumento no tenga fugas.

El análisis de laboratorio puede ser verificado mediante la distribución de muestras artificiales (de concentración conocida), tales como soluciones de absorción preparadas o filtros.

7.2 Métodos de muestreo pasivo

A continuación se usa como ejemplo el método del tubo de difusión de NO₂.

Las principales causas de error en las mediciones del tubo de difusión de NO₂ se encuentran en la producción de los tubos y en su análisis químico. Generalmente, el uso de tubos "blanco" detectaría errores en la preparación de los tubos, mientras que los análisis químicos correctos se podrán verificar mediante la preparación en laboratorio de tubos con NO₂ para simular un producto específico de NO₂ x horas.

Por ello, es discutible si las calibraciones *in situ* de las mediciones de tubos de difusión pueden ser tan valiosas como las calibraciones para analizadores automáticos o muestreadores activos.

7.3 Sistemas de distribución de gases para la intercalibración de redes

Es muy importante que los gases de prueba se introduzcan al sistema de medición *in situ* de forma controlada y cuidadosa. Los diferentes sistemas múltiples de entrega o cámaras de calibración pueden ser apropiados para aplicaciones específicas.

7.3.1 Muestreadores pasivos

No se recomienda el uso de sistemas de distribución de gas para la calibración de muestreadores pasivos.

7.3.2 Muestreadores activos y analizadores automáticos

Como se mencionó anteriormente, el proceso de intercalibración debe, en lo posible, cubrir todos los aspectos de la cadena de monitoreo. La experiencia ha demostrado que las mediciones pueden ser severamente afectadas por fugas o por contaminación en las líneas de muestreo. Por ello, es muy importante que las muestras de las pruebas de intercalibración se introduzcan al sistema de monitoreo a través de la línea de muestreo ambiental.

Para ello, se obtendrán las concentraciones de la prueba al colocar una cubierta de material inerte sobre la entrada del muestreador de aire. En la figura 8 se muestra un probable sistema para esto. La cubierta debe ser flexible para permitir que se prueben diferentes entradas en el muestreador de aire. Luego de asegurar la cubierta de la abertura, se probará minuciosamente el sistema de distribución contra fugas.

Dependiendo de las demandas de flujo del muestreador bajo prueba, los controladores del flujo de masa se ajustarían para proporcionar este flujo más un ligero exceso. Este exceso se monitorearía continuamente a través de un rotámetro de exceso de flujo. Se producirá una presión positiva mínima dentro del sistema de distribución, la cual se monitoreará continuamente a fin de reducir la posibilidad de que la muestra de prueba se contamine con aire ambiental.

Si se eligen correctamente los controladores de flujo de masa, este sistema podría distribuir fácilmente hasta 10 litros de gas de prueba por minuto.

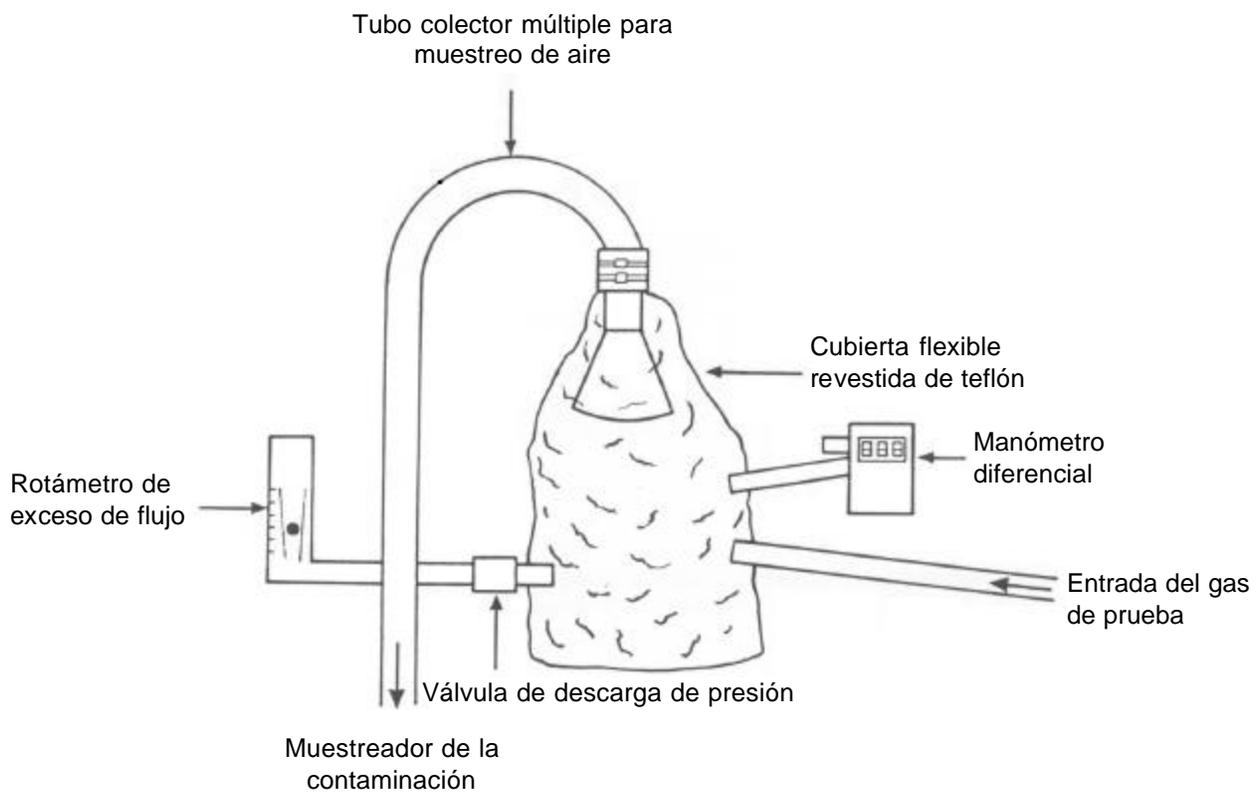


Fig. 8. Sistema de distribución de gas de prueba para muestreadores activos o continuos

7.3.3 Sistemas de tubos colectores para multianalizadores

El uso de sistemas de multianalizadores con grandes ventiladores para llevar el aire ambiental al tubo colector podría ocasionar problemas en la distribución directa de gases de prueba al dispensador. Las altas demandas de flujo de estos dispensadores necesitarían un sistema con un flujo muy alto para la producción de muestras de gas de prueba. A su vez, esto puede afectar la producción de gas cero para el sistema de dilución.

En consecuencia, los analizadores que toman muestras desde un sistema como este serían desconectados del tubo colector durante las pruebas de intercomparación. Sin embargo, se intentará que las pruebas incluyan todo lo que se encuentre en las líneas de muestreo durante el funcionamiento normal.

Si los tubos colectores de muestreo se diseñan con tiempos de retención apropiados, se limpian regularmente y los ventiladores funcionan correctamente, no se producirán problemas de degradación de la muestra en el tubo colector.

PARTE 3: RESUMEN Y RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

Este informe se basa en las deliberaciones del grupo de trabajo de expertos convocados por PNUMA-HEM en nombre del Programme Activity Centre del PNUMA/GEMS y de la OMS, en setiembre de 1992. En los agradecimientos que se incluyen al inicio figura la lista de los miembros del grupo.

Además de las recomendaciones específicas dentro del texto, el grupo de trabajo también hizo las siguientes recomendaciones generales:

- 1) Los gases de referencia o soluciones para ensayos usados para la intercalibración se deben preparar en laboratorios de patrones primarios debidamente equipados.
- 2) Los laboratorios de calibración de patrones primarios se deben establecer a escala nacional o regional (internacional) sobre la base de las instalaciones y metodologías requeridas. Estos laboratorios deben proporcionar gases patrón de transferencia y calibración para la calibración regular y la intercalibración de las redes de monitoreo.
- 3) A fin de armonizar las mediciones de calidad del aire a escala mundial, sería recomendable que GEMS/Aire organice ejercicios ocasionales de intercalibración para laboratorios que producen gases patrón primarios.
- 4) Las intercalibraciones de gases patrón de referencia, laboratorios analíticos y sitios de monitoreo se deben llevar a cabo en el nivel nacional o regional. Se usarán diferentes metodologías para los diversos tipos de redes de monitoreo. Se recomiendan los siguientes procedimientos de intercalibración:

RED ACTUAL DE MONITOREO	PROCEDIMIENTO RECOMENDADO
Muestreadores pasivos	Se recomienda la comparación entre el método pasivo y otros métodos cuando se usa una variedad de métodos, así como la intercalibración con otros laboratorios analíticos. No es posible la intercalibración de campo normal con gases normalizados.
Muestreadores activos	Se recomienda la intercalibración con otros laboratorios analíticos usando soluciones patrón. Los sitios evaluados dentro y entre las redes se pueden intercalibrar con gases de referencia. Puede ser útil la

comparación de campo con analizadores automáticos. Se recomiendan las auditorías de campo de los procedimientos de operación.

Analizadores automáticos

Se recomienda la intercalibración con patrones de referencia usados por otros laboratorios. Los sitios evaluados dentro y entre las redes se deben intercalibrar usando fuentes o sistemas de gas de referencia. Se recomiendan las auditorías de campo de los procedimientos de operación.

Los datos siempre se deben reevaluar después de los ejercicios de intercalibración para reflejar los resultados obtenidos.

9. RESUMEN

Los patrones primarios y la intercalibración son dos elementos importantes en el sistema general de calidad. Otros componentes importantes son el diseño de la red, la selección del lugar, la selección del método de medición, el manejo de datos y otros puntos discutidos en el primer volumen de esta serie (PNUMA/OMS, 1994a).

El objetivo de esta publicación es facilitar la armonización internacional de las mediciones ambientales mediante la generación de información sobre técnicas y procedimientos adecuados para la calibración e intercalibración de patrones primarios y su aplicación apropiada. El informe tiene como objetivo proporcionar un panorama accesible para personas de diversas partes del mundo que estén interesadas en la calibración de redes de monitoreo del aire.

Los gases patrón primarios constituyen el punto de referencia para todas las mediciones efectuadas en un programa de monitoreo del aire. En las secciones 2 y 3 de este volumen se describe la necesidad de emplear gases patrón primarios y las metodologías apropiadas para producirlos y usarlos. En la sección 4 se enfatiza la importancia del control de calidad dentro de un laboratorio de gases patrón y se describe un sistema de calidad basado en cartas de control de calidad simples.

En la sección 5 se discute la intercalibración entre y dentro de las redes de monitoreo del aire. Se describen dos técnicas distintas de intercalibración: 1) la intercalibración de laboratorios de gases patrón primarios (sección 5.1) y 2) la intercalibración de los sitios de medición en el campo dentro de las redes (sección 5.2).

La intercalibración entre laboratorios que producen gases patrón primarios asegura la armonización a escala internacional. La intercalibración de sitios de medición en el campo, incluida toda la cadena de medición descrita en este documento, asegura que todos los lugares estén relacionados con un patrón primario y que las mediciones sean consistentes y armónicas a lo largo de la red.

Se describen técnicas comprobadas de intercalibración de redes que usan analizadores automáticos continuos y se presentan sugerencias sobre los procedimientos apropiados para redes que usan muestreadores pasivos o activos.

El proceso de intercalibración de la red provee de un marco apropiado para la realización de auditorías de la infraestructura y de la operación de los puntos en la red, y también representa un punto de contacto importante entre el manejo central de la red y los operadores locales del sitio.

La combinación de intercalibraciones de la red y de laboratorios de patrones primarios permite cuantificar el nivel de consistencia y armonización de los datos. Además, la experiencia ha demostrado que la ejecución regular de ejercicios de intercalibración conduce a la mejora de la calidad de los datos.

10. REFERENCIAS

En caso de que sea necesario, el PNUMA–HEM puede ayudar en la búsqueda de referencias.

Barrat, R. S. (1981). The Preparation of Standard Gas Mixtures. *Analyst* 106 (1265): 817-848.

Bower, J. S.; Broughton, G. F. J.; Dando, M. T; y Lees, A. J. (1989). Monitoring for the European Community Nitrogen Dioxide Directive in the United Kingdom: A Review of Data for 1987. Warren Spring Laboratory LR 734 (AP) M. 90 pp.

Bower, J. S.; Stevenson, K. J.; Broughton, G. F. J.; Lampert, J. E.; Sweeney, B. P; y Wilken, J. (1990). Ozone in the UK: A Review of 1989/90 Data from Monitoring Sites Operated by Warren Spring Laboratory. Warren Spring Laboratory LR 793(AP). 120 pp.

ISO 6349 (1979). Methods for Preparation of Calibration of Gas Mixtures. Part 7: Permeation Method. 5 pp.

ISO 6144 (1981). Methods for Preparation of Calibration of Gas Mixtures. Part 3: Static Volumetric Methods. 13 pp.

ISO 6145/1 (1986). Preparation of Calibration Gas Mixtures–Dynamic Volumetric Methods-Part 1: Methods of Calibration. 12 pp.

Leichnetz, K. (1983). Generating Test Gases for Calibration of Methods Used in Environmental Analysis. *Pure and Applied Chemistry* 55: 1239-1250.

Levaggi, D. A.; Wayman, S.; Felstein, M.; y Kothny, E. L. (1972). Quantitative Separation of Nitric Oxide from Nitrogen Dioxide at Atmospheric Concentration Ranges. *Environ. Sci. Technol.* 6: 250-252.

Miller, J. C. y Miller, J. N. (1986). *Statistics for Analytical Chemistry*. En Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. Chichester, Ellis Horwood Ltd.

Namiesnik, J. (1984). Generation of Standard Gaseous Mixtures. *J. Chromatography* 300: 79-108.

OMS/PNUMA (1992). Urban Air Pollution Monitoring. Informe de la reunión de expertos de OMS/PNUMA designados por los gobiernos, Ginebra, Suiza. 5-8 de noviembre de 1991, WHO/PEP/92.2, UNEP/GEMS/92.A.1, Ginebra.

Payrissat, M.; Buesing, J.; Rau, H.; Pfeiffer, W.; y Zierock, K. H. (1990). First European Quality Assurance Programme for Sulphur Dioxide and Suspended Particulates Measure-

ments. Joint Research Centre. Commission of the European Communities. Luxemburgo. EUR 12333EN. 54 pp.

Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; y Perrin, D. R. (1980). Purification of Laboratory Chemicals. Nueva York, Pergamon Press. Segunda edición.

PNUMA/OMS (1994a). GEMS/Air Methodology Review Handbook Series, Vol. 1. Quality Assurance in Urban Air Quality Monitoring.

PNUMA/OMS (1994b). GEMS/Air Methodology Review Handbook Series, Vol. 4. Active and Passive Sampling Methodologies for Measurements of Air Quality.

Sweeney, B. P. y Stacey, B. (1991). Intercomparison and Intercalibration Techniques Employed for the UK National Air Monitoring Networks. Warren Spring Laboratory, LR 812 (AP). 26 pp.

Thermo Environmental Instruments Inc. (1990). Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x Analyzer Model 42. Manual. Franklin.

Westerberg, B. y Lund Thomsen, E. (1983). Calibration of Chemiluminescent Ambient Air Monitors by Gas Phase Titration Techniques. Roskilde, Dinamarca. Riso National Laboratory. Informe MST LUFT-A79. 42 pp.

GLOSARIO DE PALABRAS CLAVE

Este es un pequeño resumen de los términos más importantes usados en este documento y en publicaciones relacionadas.

Aire cero (puro) (<i>zero air</i>)	Aire sintético (esto es, 21% de O ₂ y 79% de N ₂) preparado con componentes puros para su uso como una alternativa al gas cero.
Aseguramiento de la calidad (<i>quality assurance</i>)	Sistema de actividades que garantiza que una medición cumpla con los estándares de calidad definidos con un nivel establecido de confianza. (La definición de British Standard [BS] 4778 es: todas las actividades y funciones relacionadas con la obtención de la calidad. Para el monitoreo del aire incluye, por ejemplo, el diseño de la red, la selección del sitio y de los instrumentos y los programas de capacitación.
Auditoría de calidad (<i>quality audit</i>)	Análisis sistemático e independiente para determinar si las actividades de calidad y los resultados cumplen los planes previstos y si estos planes se implementan efectivamente y son adecuados para alcanzar los objetivos. (La definición BS 4778 es: análisis independiente de la calidad para brindar información).
Auditoría de sistemas técnicos (<i>technical systems audit</i>)	Evaluación cualitativa <i>in situ</i> de un sistema de medición a cargo de un auditor independiente: evaluación y documentación de todas las instalaciones, equipo, sistemas, registros, validación de datos, operaciones, mantenimiento, procedimientos de calibración, requisitos de reporte y procedimientos de CC, tal como se encuentran definidos en el plan de aseguramiento de la calidad.
Auditoría del desempeño (<i>performance audit</i>)	Evaluación cuantitativa del sistema de medición (incluidas la adquisición y reducción de datos) realizada por un auditor independiente, normalmente mediante la medición o análisis de un material de referencia de valor o composición conocida (por ejemplo, un gas patrón de transferencia).

Auditoría interna o del sitio
(*internal audit/ site audit*)

Es similar a una auditoría del desempeño pero está a cargo de la organización responsable del monitoreo y puede estar relacionada únicamente con partes seleccionadas del sistema.

Calibración entre laboratorios
(*interlaboratory calibration*)

Comparación entre laboratorios de gases patrón primarios. Determinación de la consistencia entre los laboratorios a través de una evaluación independiente de la concentración del mismo gas patrón de transferencia enviado o tomado de cada laboratorio participante.

Calidad (*quality*)

Conjunto de características de una entidad (por ejemplo, una medición) relacionadas con su habilidad para satisfacer las necesidades establecidas e implícitas.

Control de calidad (*quality control*)

Las técnicas y actividades operativas que se usan para obtener cierta exactitud y precisión en la medición (esto es, aquellas proporcionadas en los objetivos de calidad de los datos).

(La definición de BS 4778 es: técnicas y actividades operativas que garantizan que la calidad del producto o servicio cumpla con los requisitos especificados. También es el uso de esas técnicas y actividades.)

Para el monitoreo del aire, el control de calidad incluye, por ejemplo, protocolos para la operación del sitio y el mantenimiento del equipo, calibración del equipo y visitas al sitio, inspección, revisión y validación de datos

Gas cero (puro) (*zero gas*)

Gas con concentración cero (o, por lo menos, especificado como menor que determinada cantidad traza) de un contaminante de interés. Idealmente, idéntico al aire ambiental del lugar de medición donde el contaminante de interés ha sido removido (por ejemplo, por lavado).

Gas de referencia (*reference gas*)

Término común usado para describir cualquier gas —esto es, un patrón primario o secundario— usado en los procedimientos de calibración.

Intercalibración de la red
(*network intercalibration*)

Auditorías del desempeño de todos los lugares y laboratorios integrantes de una red que abastecen gas de una fuente común, una solución analítica o un sistema de pruebas transportado por turnos a cada lugar o laboratorio bajo evaluación.

Objetivos de calidad de los datos
(*data quality objectives*)

Requisitos que deben cumplir las mediciones a fin de que puedan ser usadas para resolver de manera adecuada o suficiente la interrogante o interrogantes formuladas en los objetivos del monitoreo. Deben cubrir la exactitud, la precisión, la integridad, la representatividad y la comparabilidad de las series de datos.

Objetivos del monitoreo
(*monitoring objectives*)

Definición del problema que será resuelto a través de los resultados del monitoreo. Es la respuesta a la interrogante "¿Por qué el monitoreo?"

(Gas) Patrón de referencia
(*Reference [gas] standard*)

Generalmente, se usa como sinónimo de *gas patrón primario*.

(Gas) Patrón de transferencia
(*transfer [gas] standard*)

Gas patrón verificado con un patrón primario (es decir, trazable a un patrón) que puede ser transferido a un sitio para que sea usado en procedimientos de calibración.

(Gas) Patrón primario (*primary [gas] standard*)

Mezcla de gases cuya concentración y composición se conocen por principios físicos. (por ejemplo, la acidificación de una cantidad pesada de formiato de sodio que libera CO en un volumen de nitrógeno medido), comúnmente preparada en un laboratorio de calibración de gases patrón primarios. El gas patrón primario permanece en el laboratorio donde se prepara.

(Gas) Patrón secundario (*secondary [gas] standard*)

Véase (*gas*) *patrón de transferencia*

Plan de aseguramiento de la calidad
(*quality assurance plan*)

Plan detallado de todas las actividades de aseguramiento y control de la calidad para un programa de monitoreo. Se debe preparar antes de iniciar el monitoreo.

Trazabilidad (*traceability*)

Habilidad para hacer un seguimiento de la historia, aplicación o ubicación de una entidad por medio de identificaciones registradas.

(Por ejemplo, la trazabilidad de un gas patrón primario es el procedimiento documentado de preparación directa que lo relaciona con los principios físicos fundamentales).

Validación (*validation*)

Confirmación mediante el análisis y la presentación de evidencias objetivas de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

(Para las mediciones de calidad del aire, la validación abarca el chequeo de cada aspecto del proceso de medición, incluidos el método de medición, el método de operación, la calibración y el procesamiento de datos).

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

AC/CC	Aseguramiento y control de calidad
BS	British Standard (norma británica)
CE	Comunidad Europea
D.E.	Desviación estándar
GEMS	Global Environment Monitoring System (Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente)
GSF	GSF Research Centre for Environment and Health
GT	Grupo de trabajo
HEM	Harmonization of Environmental Measurement, PNUMA
ISO	International Organization for Standardization (Organización Internacional de Normalización)
MARC	Monitoring and Assessment Research Centre, PNUMA/GEMS
MPS	Material particulado suspendido
OCD	Objetivo de calidad de los datos
OMS	Organización Mundial de la Salud
PEP	Prevention of Environmental Pollution (Prevención de la Contaminación Ambiental), OMS
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
ppb	partes por miles de millones por volumen (<i>parts per billion [by volume]</i>)
ppm	partes por millón por volumen
PTFE	Politetrafluoretileno
TFG	Titulación en fase gaseosa
UV	Ultravioleta

ANEXO 1: SELECCIÓN DE RESULTADOS DEL PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD PARA MEDICIONES DE SO₂ DE LA COMUNIDAD EUROPEA, 1984-1985

Cuadro 1. Diferencias porcentuales relativas entre los estimados de las concentraciones en cilindros de dióxido de azufre obtenidos por los laboratorios participantes y el laboratorio coordinador (dos grupos de resultados)

NÚMERO DE PARTICIPANTES	DIFERENCIA RELATIVA EN % (1)	DIFERENCIA RELATIVA EN % (2)
1	-7,6	-1
2	2,6	0
3	-5,6	-7,6
4	-1,3	-1,4
5	0	0,3
6	-9,7	-5,9
7	-2,8	4,4
8	-4,2	2,4
9	-4	0,8
10	2,4	-5,5
Promedio	-3,0	-1,4

A partir de los resultados de este ejercicio, puede observarse que existen desviaciones desde -9,7 hasta 2,6% y desde -7,6 hasta 4,4% en los estimados del laboratorio coordinador.

Este es un buen indicador de la exactitud de los patrones primarios de SO₂ en laboratorios individuales, en comparación con el laboratorio coordinador y los otros participantes.

Este ejercicio muestra una buena consistencia entre los laboratorios. Si, por algún motivo, un participante mostrara una desviación muy por encima del promedio de otros estimados, se debe realizar una investigación adicional para comprobar la naturaleza de la discrepancia.

ANEXO 2: RESULTADOS DE LA INTERCOMPARACIÓN DE REDES DE MONITOREO DE NO₂ DEL REINO UNIDO, PRIMAVERA DE 1991

Cuadro 2. Estimados de las concentraciones en cilindros de NO y NO₂ en diferentes sitios del Reino Unido durante un ejercicio de intercomparación de redes

NÚMERO DE SITIO	CILINDRO DE NO	CILINDRO DE NO ₂
1	275	234
2	251	245
3	253	219
4	253	253
5	332	292
6	268	244
7	264	232
8	247	220
9	263	240
10	271	252
promedio	261	238
D. E./ppb	9	12
% D. E.	4	5
"valor verdadero"	262	253

Los cálculos de la desviación estándar (D. E.) y del promedio no incluyen los datos con >10% desviación del valor promedio.

Se pueden realizar algunas observaciones a partir de esta tabla:

- 1) Primero, el sitio número 5 presenta lecturas con valores elevados en los cilindros de NO y NO₂. Investigaciones posteriores mostraron que esto se debía a la inestabilidad del cilindro permanente usado *in situ* para producir factores de ajuste en la escala de datos. Se efectuaron las correcciones correspondientes a los datos ambientales basados en este hallazgo.
- 2) Las desviaciones estándar de 4% y 5% para cilindros de NO y NO₂, respectivamente, muestran que existe un alto grado de consistencia entre los sitios de monitoreo cuando se estima la concentración del patrón usado.
- 3) El promedio de los estimados del sitio está cerca del "valor verdadero" determinado por la calibración primaria de los cilindros. Esto demuestra que las mediciones de la red también presentan un alto grado de exactitud.

Se puede obtener mayor información sobre los temas tratados en este documento, dirigiéndose a:

Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (OPS/CEPIS)

Los Pinos 259, Lima, Perú

Casilla de Correo 4337, Lima 100, Perú

Teléfono: (511) 437 1077 Fax: (511) 437 8289

cepis@cepis.ops-oms.org

<http://www.cepis.ops-oms.org>
