

INTERCALIBRACION ENTRE EL ESPECTROFOTOMETRO UV PARA LA MEDIDA DE  
OZONO SUPEFICIAL DASIBI #1108 (UNIV. DE LA LAGUNA) Y EL DASIBI  
#1008 (I.N.M. - ESTACION BASE DE IZAÑA)

A. Díaz, J.C. Guerra y E. Cuevas\*

Dpto. Física Fundamental y Experimental, Universidad de La Laguna.  
(38204) La Laguna. Tenerife. Islas Canarias. España.

\* Observatorio Especial de Izaña, I.N.M. (38005) S/C de Tenerife.

ABSTRACT

The first step before any kind study concerning the measurement of trace gases should be the calibration of the instruments against a standard one. According to this idea the calibration of the ozone espectrophotometer at Izaña Baseline Station was carried out, using the #1108 one which is considered like a standard after its calibration against the american NBS. The results show a good agreement between both instruments.

KEY WORDS: Tropospheric Ozone, Dasibi Espectrophotometer, Calibration, Intercomparison.

RESUMEN

La intercalibración de los instrumentos dedicados a la medida de componentes traza es el paso previo a la realización de cualquier estudio atmosférico que involucre a los mismos. Con el fin de determinar cuál es la respuesta de los espectrofotómetros de la Estación Base de Izaña (INM) respecto del espectrofotómetro Dasibi #1108, el cual fue calibrado con el estándar americano, se llevo a cabo un estudio de intercomparación entre estos instrumentos. El resultado de éste puso de manifiesto que el Dasibi #1008 de Izaña mide aproximadamente igual, dentro del error experimental, que el instrumento estándar Dasibi #1108.

PALABRAS CLAVE: Espectrofotómetros Dasibi, Intercomparación, Calibración, Ozono Superficial.

INTRODUCCION

La necesidad de comparar las medidas de un determinado componente atmosférico realizadas con varios instrumentos surge, por un lado, de las

bajas concentraciones en que éstos aparecen en la atmósfera (ppm, ppb, ppt, etc.) lo que exige una alta precisión, y por otro lado de la imposibilidad técnica de construir instrumentos con una respuesta exactamente igual.

La mayoría de los equipos dedicados a la medida de gases traza atmosféricos utilizan con fines de calibración, tanques de referencia que contienen una concentración conocida del gas traza en cuestión. El caso del ozono es algo especial, ya que dada la reactividad de este componente es imposible mantener una concentración estable en uno de estos depósitos. Podríamos pensar en la utilización de generadores de ozono para la calibración de los instrumentos, pero surge de nuevo el problema técnico que imposibilita la construcción de generadores con una precisión idónea. Las técnicas de calibración para este componente (al menos utilizando métodos de detección espectrofotométricos) tienen que basarse por tanto, en la comparación directa del instrumento que queremos calibrar con otro considerado como estándar. Otra posibilidad consiste en utilizar una técnica de medida independiente (que se puede calibrar) como quimiluminiscencia o un procedimiento electroquímico (1), y comparar los resultados obtenidos con ambos métodos.

La comprensión del comportamiento de los componentes traza en la atmósfera hace necesaria la comparación de los datos obtenidos en diferentes puntos del planeta, siendo por tanto la calibración de los instrumentos el punto de partida para cualquier investigación de este tipo.

#### **ANTECEDENTES**

En el año 1984 se instaló en la Estación Base de Izaña un espectrofotómetro UV para la medida de ozono superficial, modelo #1003-AH, de DASIBI Environmental Corporation, USA. En Mayo de 1987 se instaló un segundo analizador, el DASIBI #1008, un modelo posterior de la misma casa que

incorpora alguna mejora, como la corrección automática de la concentración de ozono por presión y temperatura.

Las concentraciones de ozono medidas por ambos analizadores mostraron desde el principio unas marcadas diferencias. Se han hecho con anterioridad varios intentos de comparación entre estos dos instrumentos, sin resultados satisfactorios.

En Abril de 1990 nuestro grupo de Física de la Atmósfera y Medio Ambiente adquirió un DASIBI #1108, de la misma firma que los anteriores, pero con algunas mejoras fundamentales (2). Este espectrofotómetro fue calibrado antes de su traslado a Tenerife con el NBS-USA (National Boureau Standard) por el Dr. Samuel J. Oltmans (3), experto en ozono troposférico de NOAA (National Oceanic Atmosferic Administration - Boulder - USA). Esto convierte a nuestro analizador en un instrumento estándar en España, a través del cual referir las medidas de cualquier otro instrumento medidor de ozono superficial con el NBS americano.

El resultado de la calibración del Dasibi #1108 con el estándar americano dio lugar a la siguiente función de transferencia:

$$(O_3)_{NBS} = 0.99 \times (O_3)_{DASIBI\ 1108} + 1.88$$

donde

$(O_3)_{DASIBI\ 1108}$  es la lectura original de nuestro medidor

$(O_3)_{NBS}$  es la correspondiente a la escala del estándar

El objetivo será por tanto, calibrar los espectrofotómetros de la Estación de Izaña respecto de nuestro analizador y ver cuáles son las correcciones que debemos aplicar a sus medidas para obtener los datos referidos al Dasibi #1108 y en consecuencia, al estándar. Esto nos permitirá comparar los datos de ozono obtenidos en La Laguna con los de Izaña y con los del resto del mundo.

## EXPERIMENTAL

### Periodo de Observación.-

Los Dasibi #1003 AH, #1008 y #1108 se mantuvieron midiendo simultáneamente desde Julio a Septiembre de 1990 en la Estación Base de Izaña, bajo la supervisión de los observadores de la Estación y de nuestro grupo. Durante todo este tiempo hay algunos intervalos en los que no se pudo medir por diversos problemas de mantenimiento de los equipos.

### Toma de datos.-

Estos tres analizadores fueron conectados a la misma toma de aire utilizando uniones de teflón. El empleo de este material es imprescindible en todo el "sistema neumático" de los instrumentos dedicados a la medida de un componente tan reactivo como es el ozono, ya que al ser un material prácticamente inerte asegura que no se destruirá ozono de la muestra antes de su medida.

Estos analizadores hacen una medida de la concentración de ozono superficial en un intervalo de unos 10 segundos. Los valores utilizados en esta intercalibración fueron promediados en periodos de una hora, obteniéndose un total de 1500 medidas simultáneas válidas en todo el periodo. La rutina de funcionamiento del Dasibi #1108 incluía, a parte de la toma y promediado de datos, una secuencia de autocalibrado con un Zero y un Span diario. Por su parte los observadores de la Estación mantuvieron su rutina de trabajo respecto de los medidores de ozono superficial del Observatorio, consistente en hacer "ceros", limpieza, chequeo de frecuencias, etc., a intervalos de tiempo prefijados. En principio no parecía conveniente variar dicha rutina, puesto que los resultados de la intercomparación aconsejarán o no la modificación de la misma.

Las conclusiones que se obtengan de esta intercomparación nos darán la

posibilidad de usar las medidas realizadas anteriormente en Izaña, después de aplicar las debidas correcciones.

### Análisis de Datos

Desde el comienzo de la intercomparación se observó que los Dasibi #1008 y #1108 mantenían una buena concordancia ( $\pm 3$  ppbv aproximadamente) respecto de las concentraciones de ozono medidas por ambos, sin olvidar que esta primera apreciación era sólo cualitativa, pues los valores del #1008 tendrían que ser corregidos posteriormente por el cero del instrumento. Los valores de la concentración de ozono del #1003 AH están muy por encima (aproximadamente 10 ppbv) de la suministrada por los otros dos instrumentos, razón por la cual se descartó en esta primera intercalibración. Una vez calibrado el #1008, pretendemos, en un estudio posterior, buscar la función de transferencia del #1003 AH respecto del #1008, para recuperar los datos de ozono superficial que desde 1984 ha suministrado este instrumento en la Estación Base de Izaña.

Las desviaciones estándar para una magnitud en un determinado intervalo, indican tanto las variaciones reales de la magnitud, como la capacidad del aparato de medida de seguir estas fluctuaciones. Así, por definición y para la medida de una determinada magnitud, dos instrumentos miden igual si los valores medios que proporcionan ambos coinciden (dentro de la precisión de la medida) y las desviaciones estándar son idénticas para el mismo intervalo de tiempo.

En la Fig.1 se recoge la distribución de las diferencias de las desviaciones estándar de los dos instrumentos (promedios horarios), la cual muestra una forma gaussiana típica, que nos indica que la desviación en torno al valor medio de la diferencia (-0.12) es aproximadamente aleatoria.

En la Fig.2 se representa la diferencia entre la concentración de ozono medida por el #1008 sin corregir por el cero y la concentración medida por el #1108 corregido respecto del NBS en el periodo de estudio. Se representan

también el cero instrumental y el cero del carbón del #1008 para el mismo intervalo. Como puede apreciarse las diferencias fluctúan a lo largo del periodo en la misma medida que lo hacen los ceros del instrumento que pretendemos calibrar. Puede verse además en esta representación, que las curvas descritas por los ceros se mantienen aproximadamente paralelas, excepto en algunos puntos en los que cabe suponer se ha cometido algún error en el proceso de obtención de los mismos.

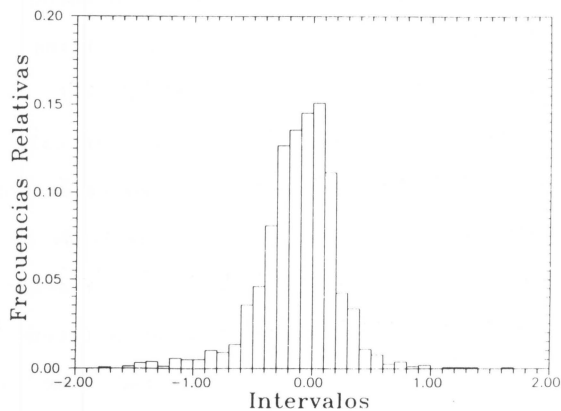


Fig.1.- Histograma de frecuencias relativas ( $\sigma_{1008}-\sigma_{1108}$ )

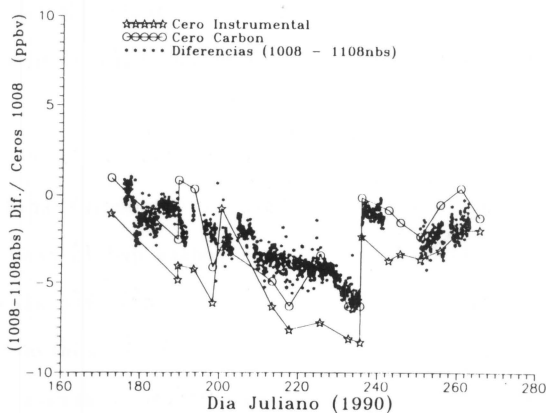


Fig.2.- Diferencias (03)1008(sc) - (03)1108(cNBS), Ceros 1108

Las diferencias de las concentraciones de ozono medidas por ambos instrumentos, así como los ceros del #1008, disminuyen progresivamente desde el comienzo del periodo de estudio hasta el día juliano 237 (24 de Agosto de 1990), en que se vuelve a los niveles iniciales. Esta variación brusca se produce inmediatamente después de una limpieza del sistema óptico del Dasibi #1008, que se realiza periódicamente con el fin de eliminar las posibles interferencias que las partículas puedan tener en el proceso de medida. A partir de este momento podemos ver además que las curvas que representan las diferencias y los ceros se acercan, estando en algunos momentos solapadas o invertidas respecto al periodo anterior.

Las anteriores observaciones nos sugieren que debemos separar el periodo de estudio en dos partes, antes y después de la limpieza, con el fin de determinar los posibles efectos que la acumulación de partículas en el sistema óptico pueden tener en las lecturas del analizador.

Las diferencias corregidas por los ceros del #1008 para el primer periodo, se representan en la Fig.3  $-\Delta c(1008-1108)$ , corrección por el cero del carbón- y en la Fig.4  $-\Delta i(1008-1108)$ , corrección por el cero instrumental.

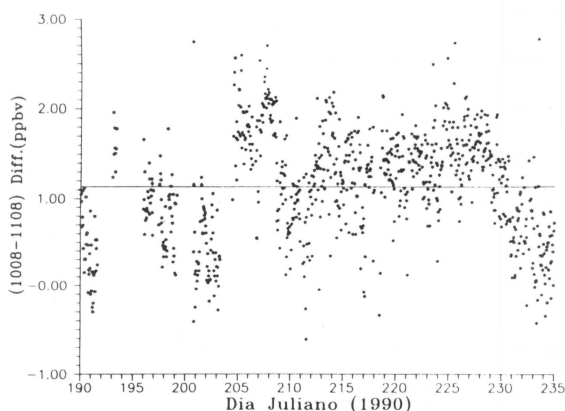


Fig.3.- Diferencias corregidas por el cero del carbón

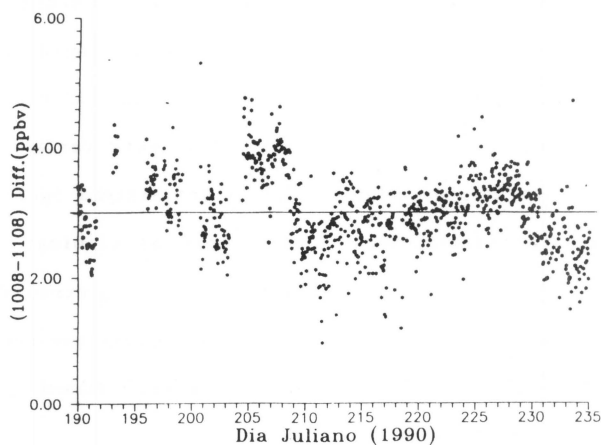


Fig.4.- Diferencias corregidas por el cero instrumental

El valor medio de las diferencias de las lecturas de los dos instrumentos, cuando se corrige por el cero del carbón es  $\langle \Delta c \rangle = 1.14$  ppb, con una desviación estándar  $\sigma_c = 0.6$  ppb. La corrección por el cero instrumental nos da un  $\langle \Delta i \rangle = 3.01$  ppb y una  $\sigma_i = 0.6$  ppb. Como podemos observar, parece que la corrección por el cero del carbón ajusta mejor las medidas del Dasibi #1008 a las del estándar #1108.

Para el segundo periodo, las diferencias se representan en la Fig.5 y Fig.6. El valor medio de las diferencias cuando se corrige por el cero del carbón es ahora  $\langle \Delta c \rangle = -0.31$  ppb, con una desviación estándar  $\sigma_c = 0.49$  ppb. La corrección por el cero instrumental nos da un  $\langle \Delta i \rangle = 1.08$  ppb y una  $\sigma_i = 0.6$  ppb. Como vemos, en este segundo periodo las diferencias se reducen considerablemente, y los valores de las desviaciones indican que los posibles errores están dentro de la precisión de medida de los instrumentos ( $\pm 1$  ppb).

Este resultado es sumamente interesante puesto que evidencia la importancia que las partículas acumuladas en el sistema óptico pueden tener



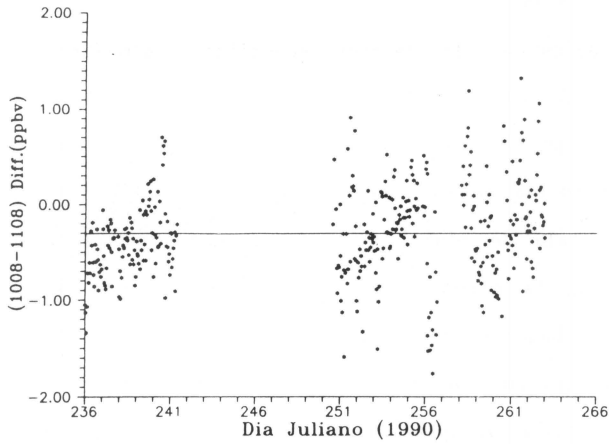


Fig.5.- Diferencias corregidas por el cero del carbón

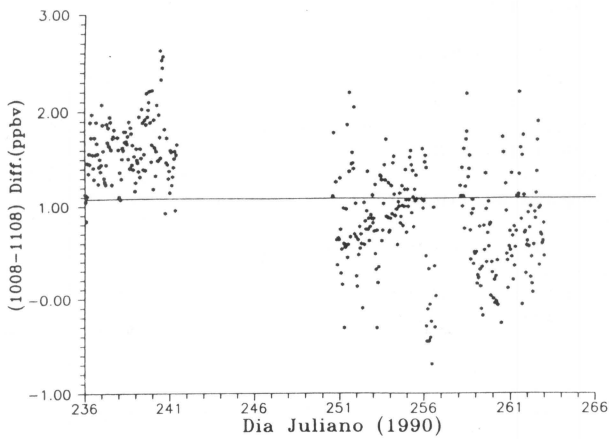


Fig.6.-Diferencias corregidas por el cero instrumental

en la respuesta real del instrumento. A pesar de que el sistema está diseñado para eliminar todas las posibles interferencias que puedan afectar a la precisión de las medidas, es posible que las partículas depositadas den lugar

a lecturas más bajas, por destrucción de ozono de la muestra. Sin embargo, éste efecto no parece ser muy crítico pues se ha comprobado que altas concentraciones de partículas ( $500 \mu\text{gm}/\text{m}^3$ ) pueden producir destrucción de sólo unas pocas ppb (4). Otro efecto de la suciedad del sistema óptico es la disminución producida en la intensidad medida por el detector colocado al final de la célula de flujo, como consecuencia de la disminución de la transmitancia de la misma. Esto ocasiona variaciones importantes en la frecuencia de trabajo (proporcional a la intensidad) del sistema, por lo que si la respuesta del instrumento no es perfectamente lineal en un amplio rango de frecuencias, la acumulación de polvo puede dar errores importantes en la determinación de la concentración de ozono. Debemos tener en cuenta además, los posibles efectos de "scattering" que se pueden producir en la célula como consecuencia de las partículas depositadas, que si bien cabe esperar no sean importantes son difíciles de cuantificar.

Dado que en el proceso de calibración con el instrumento NBS nuestro aparato mostró una respuesta lineal en el rango 0-2000 ppb, y con el fin de estudiar la respuesta de linealidad del #1008, se representa en la fig.7 las diferencias de las concentraciones medidas por ambos analizadores,  $\Delta(1008-1108)$ , frente a la concentración de ozono (Dasibi #1108).

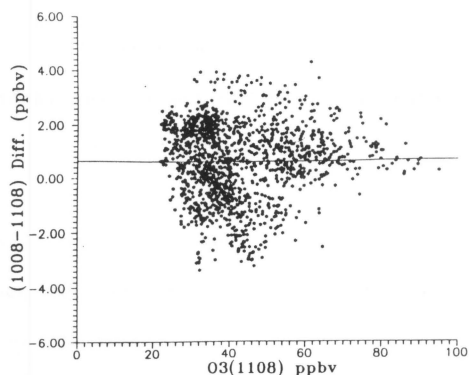


Fig.7.- Diferencias frente a la concentración de O3

Como podemos apreciar, no parece que exista ninguna dependencia respecto de la cantidad de ozono superficial, demostrando que ambos aparatos tienen una respuesta lineal aproximadamente igual.

### CONCLUSIONES

Las conclusiones de esta primera intercomparación entre el Dasibi #1108 y el Dasibi #1008 se resumen a continuación:

1.- Los dos instrumentos detectan de igual forma las variaciones de la concentración de ozono superficial.

2.- La acumulación de partículas en los espejos y paredes de la célula de flujo parece tener algún efecto sobre las lecturas del instrumento #1008, quizás debido a una respuesta no lineal del mismo respecto a las frecuencias de trabajo, o a otras posibles interferencias. Sin embargo, las lecturas finales una vez corregidas por el cero del carbón y con el sistema óptico limpio parecen ajustarse muy bien, dentro del error experimental, a las lecturas del instrumento considerarlo con estándar en esta intercomparación.

Dado que el empleo de filtros de teflón en la entrada de las tomas de aire no parece tener efectos significativos sobre las lecturas de ozono cuando se preparan adecuadamente, sería conveniente su utilización en las tomas de aire de este instrumento, al menos durante aquellos periodos en los que las concentraciones de polvo en suspensión sea elevada, como es el caso de "tiempo sahariano". Esto evitaría que la limpieza del sistema óptico tenga que realizarse con tanta frecuencia.

3.- La corrección por el cero del carbón parece ajustar mejor las lecturas del #1008 a las del #1108 que la realizada por el cero instrumental.

4.- La respuesta del #1008 es lineal respecto de la concentración de ozono superficial, al menos en el rango de 20-100 ppb donde hemos trabajado.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con la ayuda del Gobierno Autónomo de Canarias a través del Proyecto de Investigación N<sup>o</sup> 79/08.03.90. Los autores agradecen al I.N.M. en general y al equipo de Observación de la Estación Base de Izaña por todas las facilidades prestadas para la realización de esta intercalibración, así como al Dr. Rainer Smitt encargado del Dasibi #1008.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) W. Jaeschke, "Problems and methods of trace gas measurements in the troposphere", en Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere, H.W. Georgii y W. Jaeschke (Ed.), D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, pp. 3-38, (1982).
- (2) J.C. Guerra y A. Díaz, Automatización de un Espectrofotómetro UV para la Medida de Ozono Superficial: Dasibi #1108, ESTA REVISTA (1991).
- (3) S. Oltmans, Calibration of Dasibi #1108, Comunicación Personal, (1990).
- (4) Operating and Instruccion Manual Model 1003-AH, Dasibi Environmental Corporation (USA), 1981.

Recibido: 1 de Agosto de 1991