

ÍNDICE DEL CAPÍTULO

	<i>Página</i>
CAPÍTULO 16. MEDICIÓN DE LA COMPOSICIÓN ATMOSFÉRICA.....	526
16.1 Generalidades	526
16.1.1 Definiciones y descripciones	527
16.1.2 Unidades y escalas	528
16.1.3 Principios y técnicas de medición	529
16.1.4 Garantía de la calidad	530
16.2 Mediciones del ozono (estratosférico)	532
16.2.1 Columna de ozono total	532
16.2.2 Medición del perfil de ozono.....	533
16.2.2.1 Método de Umkehr.....	533
16.2.2.2 Medición con ozonosonda	533
16.2.2.3 Otras técnicas de medición	534
16.2.3 Observaciones desde aeronaves y satélites	534
16.3 Gases de efecto invernadero	535
16.3.1 Dióxido de carbono (incluidos $\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en CO_2 , y los ratios O_2/N_2) ...	535
16.3.2 Metano	537
16.3.3 Óxido nitroso.....	537
16.3.4 Halocarbonos y hexafluoruro de azufre.....	538
16.3.5 Teledetección de gases de efecto invernadero	538
16.4 Gases reactivos	538
16.4.1 Ozono troposférico (en superficie)	539
16.4.1.1 Técnicas <i>in situ</i>	539
16.4.1.2 Técnicas de teledetección.....	540
16.4.2 Monóxido de carbono	541
16.4.3 Compuestos orgánicos volátiles	542
16.4.4 Óxido de nitrógeno.....	545
16.4.5 Dióxido de azufre	547
16.4.6 Hidrógeno molecular	547
16.5 Deposición atmosférica húmeda.....	548
16.5.1 Recogida de la muestra	549
16.5.2 Análisis químico	550
16.6 Aerosoles	553
16.6.1 Medición química de los aerosoles	553
16.6.2 Medición <i>in situ</i> de las propiedades radiativas de los aerosoles	558
16.6.3 Concentración del número y distribución por tamaño de las partículas	559
16.6.4 Núcleos de condensación de nube	560
16.6.5 Espesor óptico del aerosol	560
16.6.6 Lidar de aerosoles de la Vigilancia de la Atmósfera Global	561
16.7 Radiactividad natural	565
ANEXO. INSTALACIONES CENTRALES DE LA VIGILANCIA DE LA ATMÓSFERA GLOBAL....	566
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	569

CAPÍTULO 16. MEDICIÓN DE LA COMPOSICIÓN ATMOSFÉRICA

16.1 GENERALIDADES

La finalidad principal del presente capítulo consiste en exponer a los lectores (especialmente los que no tienen conocimientos sobre este tipo de mediciones) los métodos y las técnicas específicas utilizados para medir varios componentes de la atmósfera y diversos parámetros físicos conexos, que suelen ir acompañados de mediciones de las variables meteorológicas básicas, tal como se describe en los capítulos precedentes. En el seno de la OMM, el Programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) fue creado para coordinar las mediciones de la composición atmosférica y 16.6.tener más detalles prácticos sobre las actividades de medición, véanse los informes de la VAG y las demás referencias indicadas al final del capítulo.

La necesidad de comprender y determinar medidas científicamente sólidas para controlar la influencia creciente de la actividad humana sobre la atmósfera global constituye el fundamento del Programa de la VAG (OMM, 2007b). Entre los principales problemas abordados por la VAG figuran los siguientes:

- a) la destrucción del ozono de la estratosfera y el incremento de la radiación ultravioleta (UV) en la superficie de la Tierra;
- b) los cambios meteorológicos y climáticos inducidos por la influencia del ser humano sobre la composición atmosférica, en particular los gases de efecto invernadero, y el impacto del ozono y los aerosoles, debido también a procesos naturales;
- c) la reducción de los riesgos que representa la contaminación del aire para la salud humana y los problemas que conllevan el transporte y los depósitos en largas distancias de la contaminación del aire.

Además, la medición de la composición atmosférica es esencial para comprender el balance de radiación de la atmósfera y mejorar la predicción numérica del tiempo.

El sistema de vigilancia de la VAG centra su labor en seis clases de variables:

- a) ozono: ozono (total) en columna y perfiles verticales de ozono, con especial atención a la estratosfera y la troposfera superior;
- b) gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO_2 , incluidos $\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en CO_2 , y los ratios de oxígeno frente a nitrógeno (O_2/N_2)), metano (CH_4 , incluidos $\delta^{13}\text{C}$ y δD en CH_4), óxido nitroso (N_2O) y compuestos halogenados (SF_6);
- c) gases reactivos: ozono de superficie y troposférico (O_3), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2) e hidrógeno molecular (H_2);
- d) deposición húmeda atmosférica (especialmente los principales iones);
- e) radiación ultravioleta;
- f) aerosoles (incluidas las propiedades físicas, la distribución por tamaño y la composición química).

Se recomiendan varios parámetros auxiliares para la medición en las estaciones de la VAG:

- a) radiación solar;
- b) parámetros meteorológicos principales;

- c) radiactividad natural, como el kriptón-85, el radón y varios radionucleidos más.

Debido a las bajas razones de mezcla de los componentes traza presentes en la atmósfera, los instrumentos y métodos empleados para determinar cuantitativa y cualitativamente los constituyentes atmosféricos son complejos y, en ocasiones, difíciles de utilizar. La precisión de las mediciones de la composición atmosférica puede verse reducida fácilmente por pequeños errores, por ejemplo en las firmas espectrales, o por la sensibilidad cruzada con otros compuestos. Por ello, además del funcionamiento adecuado, son esenciales una calibración frecuente de los equipos, la participación en ejercicios de intercomparación, las auditorías de las estaciones y la formación del personal a fin de efectuar mediciones exactas y fiables. No es posible obtener resultados fiables y de alta calidad para la mayoría de las mediciones aquí indicadas sin una intervención directa de profesionales especializados. Los principios fundamentales de la garantía de calidad de las observaciones de la composición atmosférica en la VAG se describen en la sección 16.1.4.

16.1.1 Definiciones y descripciones

Periódicamente se realizan y notifican tres tipos de mediciones, según el principio de medición y la plataforma instrumental utilizada, a saber:

- a) contenido atmosférico cerca de la superficie (obtenido de estaciones de vigilancia o plataformas móviles como buques, automóviles o trenes);
- b) contenido total de la columna atmosférica (obtenido mediante teledetección en superficie o espacial);
- c) perfiles verticales de concentración (obtenidos mediante aeronaves, globos, cohetes, teledetección en superficie o instrumentos de satélite).

El *contenido atmosférico cerca de la superficie* hace referencia a los resultados de mediciones (continuas o discretas) de la cantidad de un componente concreto en una capa atmosférica de unas decenas de metros sobre la superficie y en una ubicación determinada de la superficie de la Tierra. Los resultados de las mediciones de superficie suelen darse en unidades de presión parcial, concentración, razón de mezcla o fracción molar. Se recomienda encarecidamente no utilizar unidades que no pertenezcan al Sistema Internacional de Unidades (SI).

El *contenido total de la columna atmosférica* hace referencia a la cantidad total de una sustancia concreta en una columna vertical desde un punto de la superficie terrestre hasta el tope de la atmósfera. Las unidades habitualmente utilizadas para expresar el ozono total son: i) el espesor en una columna de la capa de ozono puro a temperatura y presión normales, de 273,15 K y 101,325 kPa, respectivamente, y ii) la densidad en una columna vertical (número total de moléculas por unidad de área en una columna atmosférica). Para el resto de los componentes atmosféricos se emplean la densidad de columna vertical o la abundancia de columna media. También es habitual notificar el contenido de columna parcial de una sustancia, como el contenido troposférico de NO_x de la columna. En tal caso se hace referencia a la columna vertical que abarca desde la superficie terrestre hasta la tropopausa.

El *perfil vertical de concentración* expresa la variación del contenido de un componente traza en la atmósfera (indicado en las mismas unidades que el contenido cerca de la superficie, es decir, presión parcial, concentración, densidad numérica, razón de mezcla o fracción molar) en función de la altura o de la presión ambiental.

Las observaciones de la composición de la atmósfera incluyen la composición gaseosa, los aerosoles y la química de las precipitaciones. Las características de la composición química de las precipitaciones se indican en la sección 16.5. Las variables que describen los aerosoles (propiedades físicas y químicas) se enumeran en la sección 16.6.

16.1.2 Unidades y escalas

Para expresar los resultados de las observaciones de compuestos traza en la atmósfera se utilizan las unidades siguientes:

Número de moléculas por unidad de área: representa la abundancia de columna de los compuestos traza en la atmósfera. Todavía se utiliza ampliamente la unidad Dobson (UD), que corresponde al número de moléculas de ozono necesarias para crear una capa de ozono puro con un espesor de 10^{-5} m a temperatura y presión normales (TPN). Con otras palabras, 1 UD representa una columna de aire que contiene en torno a $2,6868 \cdot 10^{16}$ moléculas de ozono por cada centímetro cuadrado de área en la base.

Miliatmósfera centímetro (matm cm): medida del ozono total equivalente a 10^{-3} cm de ozono puro a TPN (1 matm cm equivale a 1 UD).

Fracciones molares de sustancias en aire seco (el aire seco incluye todas las especies gaseosas con excepción del vapor de agua, H_2O):

$$\begin{aligned}\mu\text{mol/mol} &= 10^{-6} \text{ moles de sustancia traza por mol de aire seco} \\ \text{nmol/mol} &= 10^{-9} \text{ moles de sustancia traza por mol de aire seco} \\ \text{pmol/mol} &= 10^{-12} \text{ moles de sustancia traza por mol de aire seco}\end{aligned}$$

La fracción de mol seco se obtiene secando las muestras de aire antes de la medición o corrigiendo la medición para tener en cuenta el vapor de agua. Si resulta imposible secarlas o si la corrección añadiría una incertidumbre sustancial a la medición, pueden notificarse las fracciones de mol húmedo. Esta circunstancia ha de indicarse claramente en los metadatos del registro de la observación.

La unidad adecuada para expresar la cantidad de sustancia es la fracción molar de aire seco, en ppm (partes por millón, es decir, $\mu\text{mol/mol}$), ppmm (partes por miles de millones, es decir, nmol/mol) o ppt* (partes por billón, es decir, pmol/mol). Con frecuencia se añade una "v" a esas unidades para indicar la razón de mezcla por volumen. Al indicar las fracciones molares como razones de mezcla por volumen, se trabaja sobre la hipótesis de que la atmósfera es un gas ideal. Las desviaciones respecto del ideal en las condiciones de la VAG pueden ser importantes (como para el CO_2), por lo que se da preferencia especial al uso de la fracción molar, que no requiere la presunción implícita de idealidad de los gases y, lo que es más importante, también es aplicable a especies en la fase condensada. En general se recomienda encarecidamente el uso de unidades del SI.

* Nota de traducción: En la presente Guía se designará con "ppt" el número de partes presentes por cada billón (o trillón "estadounidense"), es decir, por cada 10^{12} partes. Aunque en el ámbito internacional está más extendido el uso del citado "ppt", en cierta literatura en español se utiliza en su lugar "ppb".

Cocientes isotópicos o moleculares:

Las moléculas atmosféricas pueden estar presentes en diferentes configuraciones isotópicas¹. Los datos del cociente isotópico se expresan como desviaciones de un patrón de referencia convenido mediante la notación delta:

$$\delta = (R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}} - 1), \text{ donde } R = [\text{isótopo pesado}]/[\text{isótopo ligero}] \quad (16.1)$$

Los valores de δ se expresan en múltiplos de 1 000 (‰ o por mil).

La escala de referencia internacional (es decir, la escala primaria) para $\delta^{13}\text{C}$ es la Belemnites del Pee Dee de Viena (VPDB). NBS 19 y LSVEC (Coplen y otros, 2006) son los principales materiales de referencia internacionales que definen la escala VPDB. Para $\delta^{18}\text{O}$, se utilizan múltiples escalas (VPDB, Norma de agua oceánica media de Viena (VSMOW), Air- O_2).

¹ El CO_2 , por ejemplo, está formado principalmente por $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, aunque también se encuentran en la atmósfera los isotólogos de mayor masa y menos abundantes, desde masa 45 hasta masa 49 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, o $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, la correspondiente especie con el isótopo ^{17}O y las especies con mezclas de isótopos).

La notación delta también se utiliza para expresar las variaciones relativas de abundancia de los ratios O_2/N_2 (y de argón frente a nitrógeno (Ar/N_2)) en el aire:

$$\delta(O_2/N_2) = (R_{\text{muestra}}/R_{\text{patrón}} - 1), \text{ donde } R = O_2/N_2 \quad (16.2)$$

El patrón internacional de aire correspondiente todavía no se ha establecido. La escala más utilizada es la escala O_2/N_2 local del Instituto de Oceanografía de Scripps, basada en un conjunto de cilindros llenos en el muelle de Scripps.

Los valores de $\delta(O_2/N_2)$ se expresan en múltiplos de 10^6 o per meg.

Las observaciones de química de la precipitación incluyen medidas de varios parámetros que se describen con mayor detalle en la sección 16.5. Se utilizan las unidades siguientes:

- Las mediciones del pH se expresan en unidades de acidez definidas como: $pH = -\log_{10} [H^+]$, donde $[H^+]$ se expresa en moles por litro (mol L^{-1}).
- La conductividad se expresa en microsiemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$), unidad utilizada habitualmente para medir la conductividad eléctrica.
- La acidez/alcalinidad se expresa en micromoles por litro ($\mu\text{mol L}^{-1}$).
- El contenido de iones principales se expresa en miligramos por litro (mg L^{-1}).

Las observaciones de aerosoles de cantidades volumétricas, es decir, la cantidad de sustancia en un volumen de aire determinado, se indican a TPN. Pueden hacer referencia a la concentración por número de partículas (cm^{-3}), la concentración por área ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, o m^{-1}) o la concentración por masa ($\mu\text{g m}^{-3}$). El espesor óptico del aerosol es una cantidad adimensional.

16.1.3 Principios y técnicas de medición

Las técnicas existentes para la medición de la composición química de la atmósfera pueden dividirse en tres grupos principales: muestreo pasivo, muestreo activo y teledetección. Básicamente, las técnicas activas bombean la muestra de aire a través del detector o dispositivo de muestreo, mientras que las pasivas emplean la difusión de aire hasta el dispositivo. En las técnicas de teledetección, el volumen de aire analizado y el detector están en ubicaciones diferentes. Las mediciones de la columna total o parcial solamente pueden realizarse con técnicas de teledetección.

En el caso del muestreo activo, las mediciones pueden hacerse de forma continua (o al menos casi continua con breves tiempos de integración)² o bien mediante la recogida o preparación especial de muestras (en cilindros de vidrio o acero inoxidable, en substratos absorbentes o filtros) que se analizan fuera de línea en laboratorios especializados. La recogida de muestras discretas hace necesario almacenarlas. Durante ese período, las propiedades del recipiente pueden influir en la composición de la muestra, por efectos químicos o de superficie, o bien por filtraciones a través de los polímeros de sellado. Por ese motivo, los recipientes de las muestras se han de someter a pruebas detalladas.

Las técnicas analíticas más habituales (y recomendadas en el Programa de la VAG) para detectar y cuantificar los componentes traza de la atmósfera pueden resumirse de la siguiente forma:

- Los *métodos espectroscópicos* miden las variaciones en la intensidad de la radiación debidas a la absorción, la emisión, la fotoconductividad o la dispersión Raman de una molécula o una partícula de aerosol en función de la longitud de onda. Los dispositivos de medición espectral se denominan espectrómetros, espectrofotómetros, espectrógrafos o analizadores de espectro. Las mediciones espectrales pueden realizarse en distintas partes del espectro, según el componente que se desee medir, o en varias longitudes de onda individuales. Dado que las líneas de absorción son diferentes para moléculas con distinta composición

² Esta práctica es habitual, por ejemplo, en las mediciones de cromatografía de gases.

isotópica, y que las formas de las líneas dependen de la composición aparente del gas, es preciso asegurarse de que los gases de referencia tengan propiedades similares al aire atmosférico analizado.

- b) La *cromatografía de gases* es un método físico de separación por el cual se distribuyen los componentes para separarlos entre dos fases, una estática (fase estacionaria) y otra en movimiento hacia una dirección definida (fase móvil). Existen numerosas técnicas de cromatografía, con sus instrumentos correspondientes. Un compuesto se considerará adecuado para su análisis mediante cromatografía de gases si tiene estabilidad térmica y volatilidad suficientes. En la cromatografía de gases un gas se volatiliza y se inyecta en la cabeza de la columna cromatográfica. La muestra se transporta por la columna por el flujo de una fase móvil gaseosa inerte. La columna propiamente dicha contiene una fase estacionaria líquida en la que se produce la absorción en la superficie de un sólido inerte. El detector de cromatografía es un dispositivo empleado para visualizar los componentes de la mezcla eludida de la columna cromatográfica. Existen dos tipos generales de detectores: destructivos y no destructivos. Los detectores destructivos, como el detector de ionización de llama, llevan a cabo la transformación continua del efluente de la columna (pirólisis, evaporación o mezcla con reactivos) tras lo cual se mide alguna propiedad física del material resultante (plasma, aerosol o mezcla reactiva). Los detectores no destructivos, como el detector de captura de electrones, miden directamente alguna propiedad del efluente de la columna (por ejemplo, la absorción ultravioleta), por lo que permiten la recuperación posterior del analito.
- c) La *espectrometría de masas* es una técnica analítica que produce un espectro de las masas de las moléculas que componen una muestra del material. El espectro se utiliza para determinar los elementos que componen la muestra, la masa de las partículas y de las moléculas, y la estructura química de las moléculas. Mediante la espectrometría de masas se ionizan los compuestos químicos para generar moléculas o fragmentos moleculares cargados y se mide su relación masa/carga. En varios instrumentos puede emplearse como método de detección para la cromatografía de gases.

Los métodos de detección de gases y aerosoles pueden ser diferentes y basarse en distintos fenómenos físicos. En las secciones siguientes se resumen los detalles de los métodos de detección aplicables a los diferentes gases y propiedades de aerosoles.

Las técnicas de medición de los compuestos principales observados en el Programa de la VAG se describen brevemente en el presente capítulo y las directrices exhaustivas para las mediciones pueden consultarse en los informes especializados de la VAG, citados en las secciones correspondientes. Si no se dispone de directrices de mediciones o procedimientos operativos normalizados de la VAG, se indican enlaces a la información necesaria para realizar las mediciones. En el Plan estratégico de la OMM de la VAG para el período 2008-2015 (OMM, 2007b) y su adición (OMM, 2011b) puede consultarse la información general para las mediciones de componentes individuales.

La teledetección por satélite de las especies atmosféricas mencionada en el presente capítulo se explica por separado en el capítulo 5 de la parte III.

16.1.4 **Garantía de la calidad**

Los objetivos del sistema de garantía de la calidad del programa de la VAG consisten en asegurarse de que los datos notificados por las estaciones son coherentes, de calidad conocida y adecuada, se fundamentan en un conjunto completo de metadatos y son representativos a nivel regional o mundial en lo que respecta a la distribución espacial y temporal.

Entre los principios de garantía de la calidad de la VAG, aplicables a cada una de las variables medidas, figuran los siguientes:

- a) definición de objetivos de calidad de los datos (como los niveles tolerables de incertidumbre en los datos, la integridad, los requisitos de compatibilidad, etc.);

- b) establecimiento de recomendaciones armonizadas sobre técnicas de medición y procedimientos de control de calidad para cumplir los objetivos de calidad de los datos (directrices para las mediciones y procedimientos operativos normalizados);
- c) uso en toda la red de un único patrón o una única escala de referencia (patrón primario). Por consiguiente, hay una sola institución responsable de dicho patrón;
- d) trazabilidad de todas las mediciones efectuadas por las estaciones de la VAG al patrón primario;
- e) uso de libros de registro detallados para cada parámetro, con metainformación exhaustiva sobre las mediciones, el mantenimiento y las acciones de control de calidad;
- f) evaluaciones independientes periódicas (como auditorías y campañas de comparación);
- g) presentación puntual de los datos y los metadatos conexos al Centro Mundial de Datos responsable, a fin de permitir el examen independiente de los datos por una comunidad más amplia de especialistas.

Los siguientes principios del Sistema Mundial de Observación del Clima para la vigilancia también se aplican a las observaciones de la VAG:

- a) antes de la puesta en práctica, deberá evaluarse el impacto de los nuevos sistemas o de los cambios experimentados por los sistemas existentes;
- b) será necesario un período adecuado de coexistencia de los sistemas de observación nuevo y antiguo;
- c) las operaciones en las estaciones y en los sistemas de observación deberán desarrollarse de manera ininterrumpida.

El sistema de garantía de calidad de la VAG recomienda también la adopción y aplicación de métodos y de un vocabulario acordados internacionalmente para describir la incertidumbre de las mediciones.

Los Miembros de la OMM gestionan cinco tipos de instalaciones centrales (véase el anexo) dedicadas a los seis grupos de variables de medición (véase la sección 16.1), que constituyen la base del sistema de garantía de la calidad y archivado de datos. Entre ellas se cuentan las siguientes:

- a) laboratorios centrales de calibración, que alojan los patrones primarios y las escalas;
- b) centros mundiales o regionales de calibración, que coordinan las campañas de intercomparaciones, ayudan con la calibración de los instrumentos y realizan auditorías de estaciones y laboratorios;
- c) centros de garantía de la calidad/actividad científica, que brindan apoyo técnico y científico y coordinan la cooperación entre las instalaciones centrales y las estaciones de la VAG;
- d) centros mundiales de datos, que se ocupan principalmente de garantizar la difusión de los datos de la VAG y facilitar el acceso a esos datos, así como de asegurarlos archivándolos de manera apropiada.

La labor de las instalaciones centrales en relación con la garantía de la calidad de las observaciones de la VAG cuenta con el apoyo de grupos consultivos científicos, entre cuyas tareas figuran proporcionar asistencia para la definición de procedimientos y directrices sobre mediciones, objetivos en materia de calidad de datos y, cuando proceda, procedimientos operativos normalizados; examinar las nuevas técnicas de medición; y formular recomendaciones sobre su aplicabilidad para las observaciones de la VAG.

16.2 MEDICIONES DEL OZONO (ESTRATOSFÉRICO)

16.2.1 Columna de ozono total

La medición del ozono total solamente es posible mediante técnicas de teledetección. La información más precisa sobre el ozono total y sus cambios en emplazamientos individuales puede obtenerse realizando mediciones desde el suelo, por ejemplo por espectroscopia solar en longitudes de onda entre los 300 y los 340 nm. En el Programa de la VAG, los instrumentos utilizados para las observaciones rutinarias del ozono total son los espectrofotómetros Dobson (diseñados para un funcionamiento manual) y los espectrofotómetros Brewer (diseñados para un funcionamiento automático), lo que aporta dos redes independientes.

En OMM (2008c) se encontrarán los detalles sobre las mediciones del ozono total con espectrómetros Dobson y la garantía de la calidad correspondiente. Las observaciones del ozono total se realizan con este instrumento midiendo las intensidades relativas de pares seleccionados de longitudes de onda ultravioleta, denominados pares de longitud de onda A, B*, C, C' y D, que emanan del sol, la luna o el cielo en el cenit. El par de longitud de onda A, por ejemplo, consta de la longitud de onda de 3 055 Å (unidades Ångström, 1 Å = 0,1 nm) con elevado nivel de absorción por el ozono, y la longitud de onda más intensa de 3 254 Å, afectada relativamente poco por el ozono. Fuera de la atmósfera de la Tierra, la intensidad relativa de ambas longitudes de onda permanece básicamente constante. Sin embargo, al pasar a través de la atmósfera y llegar al instrumento, pierden intensidad debido a la dispersión de la luz por moléculas de aire y partículas de polvo; además, la longitud de onda de 3 055 Å se ve muy atenuada al pasar por la capa de ozono, mientras que la atenuación de la longitud de onda de 3 254 Å es relativamente débil. Por tanto, la intensidad relativa del par de longitud de onda A detectada por el instrumento varía con la cantidad de ozono presente en la atmósfera pues, a más ozono, menor intensidad observada de la longitud de onda de 3 055 Å, mientras que la intensidad de la longitud de onda de 3 254 Å permanece prácticamente inalterada. Así, la medición con el instrumento Dobson de las intensidades relativas de pares de longitud de onda seleccionados adecuadamente permite determinar la cantidad de ozono presente en una columna vertical de aire desde el nivel del suelo hasta el tope de la atmósfera ubicada en las cercanías del instrumento. El resultado se expresa en espesor de la capa de ozono puro a TPN.

El principio de medición del espectrómetro Brewer es similar al del instrumento Dobson. La empresa fabricante informa sobre los procedimientos de utilización en <http://www.kippzonen.es/Product/250/Brewer-MkIII-Espectrofotometro>. Las recomendaciones para la red de la VAG pueden consultarse en el Centro mundial de datos sobre el ozono y la radiación ultravioleta (WOUDC) en http://woudc.org/archive/Documentation/SOP_Documents/brewerspectrophotometer_sop-june2008.pdf.

Los resultados de las comparaciones de los instrumentos Brewer y Dobson, junto con las recomendaciones sobre el funcionamiento de los instrumentos Brewer, pueden consultarse en los informes de las consultas bienales de la OMM sobre el funcionamiento, la calibración y el tratamiento de los datos del espectrómetro Brewer de ozono y UV (por ejemplo, véase OMM, 2008a).

Los instrumentos patrón (primario) mundiales de las redes Brewer y Dobson son calibrados con el método de representación gráfica de Langley en el observatorio Mauna Loa, en Hawái (cada 2 a 4 años); los patrones regionales son calibrados respecto al patrón primario cada 2 a 3 años; y los instrumentos de las estaciones se calibran en paralelo con los instrumentos patrón cada 4 años. Actualmente se está estudiando la posibilidad de ampliar los ciclos de calibración hasta 5 o 6 años para los instrumentos de las estaciones. Además, tres campañas satisfactorias de representación gráfica de Langley en el Observatorio Atmosférico de Izaña (Tenerife) con instrumentos Dobson patrón primarios y regionales han demostrado que esa instalación y su ubicación son adecuadas para dicho método de calibración absoluta.

Los espectrómetros que operan en el ultravioleta y el visible utilizando la técnica de espectroscopia de absorción óptica diferencial (DOAS), que también permiten detectar varios gases traza menores (como dióxido de nitrógeno y monóxido de bromo), aportan mediciones complementarias del ozono total. El instrumento francés se denomina *Système d'Analyse*

par Observations Zénithales (sistema de análisis mediante observaciones cenitales, SAOZ), pero se basa en el mismo principio que la técnica de espectroscopia de absorción óptica diferencial. Estos instrumentos forman parte de la Red para la detección de cambios en la composición de la atmósfera (NDACC, <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/instr/>). Los procedimientos de medición y análisis de los instrumentos de tipo DOAS están menos normalizados, en comparación con la red Brewer/Dobson, bien establecida, pero se han llevado a cabo campañas periódicas de comparación. Otros instrumentos que realizan mediciones del ozono total desde el suelo (instrumentos de filtro rusos o los de tipo DOAS/SAOZ) no se atienen al mismo programa de garantía de la calidad y control de calidad de los datos que los instrumentos Dobson y Brewer. Los instrumentos de filtro rusos o de otro tipo no se someten a calibración independiente, sino que están vinculados a instrumentos Dobson o Brewer. Es necesario documentar la calidad de los datos de todas las series del ozono total individuales depositadas en el WOUDC para información de los usuarios.

16.2.2 **Medición del perfil de ozono**

La distribución vertical del ozono puede medirse utilizando métodos activos y de teledetección.

16.2.2.1 **Método de Umkehr**

Los espectrómetros Dobson y Brewer pueden utilizarse para medir la distribución vertical del ozono mediante el método de Umkehr (OMM, 2008c). La reducción de la medición de Umkehr a un perfil de ozono requiere un complejo algoritmo que tiene en cuenta los datos sobre las propiedades radiativas de la atmósfera real. A medida que cambian esos datos, cambiará también el algoritmo. Una observación patrón de Umkehr consta de una serie de mediciones de longitud de onda del par C realizadas en el cielo en el cenit sin nubes por la mañana o por la tarde. La medición comienza unos minutos antes del orto y prosigue hasta que el Sol alcanza una elevación mínima de en torno a 20°, o bien comienza por la tarde cuando el Sol está en una elevación no inferior a unos 20° y prosigue hasta poco después del ocaso. El cielo en el cenit debe estar sin nubes durante un período de entre 30 minutos y 1 hora cerca del orto o el ocaso, especialmente en estaciones de latitud baja, donde el Sol sale o se pone rápidamente. En otras ocasiones, es deseable que no haya nubes en el cielo en el cenit, pero es admisible que lo crucen nubes periódicamente cuando no se estén realizando mediciones. Las observaciones de Umkehr no pueden hacerse en estaciones polares ni en estaciones de latitud elevada durante el verano, cuando el Sol no se oculta tras el horizonte.

Para calcular la distribución vertical del ozono es necesario conocer la cantidad total de ozono presente en el momento de la observación. Por tanto, hay que efectuar varias mediciones del ozono total por la mañana o por la tarde, especialmente si esa cantidad varía con bastante rapidez.

El perfil de ozono derivado de la reducción de esas mediciones depende en gran medida del algoritmo utilizado. El método de Umkehr para el análisis de los datos fue formulado inicialmente por Götz y otros (1934), y perfeccionado después por Ramanathan y Dave (1957), Mateer y Dütsch (1964), y Mateer y DeLuisi (1992). El algoritmo de Umkehr se describe en Petropavlovskikh y otros (2005); puede consultarse información actualizada en <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ozwv/umkehr/>.

16.2.2.2 **Medición con ozonosonda**

La medición del ozono realizada desde globos meteorológicos ligeros (ozonosondas) es un método activo para medir la distribución vertical del ozono en la atmósfera. Otros métodos activos para medir la fracción molar de ozono (que se utilizan en plataformas de aeronaves) se describen en la sección relativa a los gases reactivos (véase la sección 16.4.1).

Las ozonosondas son instrumentos pequeños, ligeros y compactos instalados en globos, desarrollados para medir la distribución vertical del ozono atmosférico hasta altitudes

de 30 a 35 km. El dispositivo de detección está conectado a una radiosonda meteorológica patrón para transmitir los datos a la estación en tierra y puede acoplarse a un globo de caucho de pequeñas dimensiones. En la actualidad se utilizan tres tipos principales de ozonosondas: la sonda de Brewer-Mast, las equipadas con células de concentración electroquímica y las equipadas con células de yoduro de carbono. Cada tipo tiene su propio diseño específico.

El paquete pesa en total en torno a 1 kg y puede acoplarse a globos meteorológicos de pequeño tamaño. Normalmente, los datos se captan durante el ascenso, que alcanza una velocidad de unos 5 m s^{-1} , hasta la altitud de entre 30 y 35 km, cuando estalla del globo. El tiempo de respuesta inherente de la ozonosonda es de 20 a 30 segundos, por lo que la resolución efectiva en altura del perfil vertical de ozono medido arroja un valor típico de entre 100 y 150 m.

En OMM (2014) pueden consultarse los detalles sobre los principios del funcionamiento de las ozonosondas y una descripción general de los diferentes aspectos de la garantía de calidad y el control de calidad para las mediciones con ozonosonda en la VAG.

16.2.2.3 **Otras técnicas de medición**

Las mediciones del perfil de ozono también pueden obtenerse con otros instrumentos utilizados en el marco de la NDACC. Las mediciones por lidar y en microondas forman parte del conjunto de mediciones de la NDACC y son útiles para evaluar las tendencias del ozono en la estratosfera superior y para validar las mediciones por satélite en la atmósfera superior. El inconveniente de las mediciones de ozono en microondas es su nivel relativamente bajo de resolución vertical, pero ofrecen el potencial de medir hasta la región de la mesopausa. La combinación de datos de sonda, Umkehr, lidar y microondas desde el suelo es importante para evaluar la calidad de las mediciones del perfil de ozono desde el espacio.

16.2.3 **Observaciones desde aeronaves y satélites**

El ozono atmosférico también se mide utilizando instrumentos instalados a bordo de aeronaves y de satélites espaciales. Las observaciones desde aeronaves se efectúan generalmente con fotómetros *in situ* que analizan muestras de aire de la troposfera y de la estratosfera inferior en el transcurso del vuelo. Este tipo de mediciones se utilizan sobre todo en campañas de investigación sobre la química atmosférica, pero también ha habido proyectos a largo plazo que han hecho uso de aeronaves comerciales, como MOZAIC (Medición del ozono, el vapor de agua, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno desde aeronaves Airbus en servicio), CARIBIC (Aeronave civil para la investigación periódica de la atmósfera basada en un contenedor de instrumentos, www.caribic-atmospheric.com) y, recientemente, IAGOS (Aeronave comercial en servicio para un sistema de observación global).

La vigilancia del ozono atmosférico a gran escala se efectúa mediante instrumentos de teledetección instalados en satélites. Estos programas, según su duración, se clasifican en: sistemas de vigilancia operativa de larga duración, que generan grandes conjuntos de datos (mundiales), utilizados tanto para el análisis de tendencias como para la cartografía operativa del ozono, y misiones experimentales temporales.

Las observaciones satelitales pueden clasificarse en función de la tecnología de teledetección de la radiación utilizada para los instrumentos y de los programas de recuperación aplicados a fin de obtener la densidad o la concentración de la columna de ozono a partir de las radiancias medidas. En tanto que los instrumentos de observación desde el nadir se utilizan principalmente para las observaciones de columna y el cálculo general del perfil vertical, los instrumentos de sondeo límbico pueden medir los perfiles verticales de ozono con elevada resolución vertical mediante ocultación solar, lunar o estelar, o mediante la observación de la dispersión y la emisión límbicas a través del limbo atmosférico (Tegtmeier y otros, 2013; Sofieva y otros, 2013).

16.3 GASES DE EFECTO INVERNADERO

Todos los gases de efecto invernadero se indican en fracciones molares en seco en las escalas más recientes resumidas en OMM (2012*b*) (situación en 2013) y se examinan cada dos años en las reuniones de la OMM y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) sobre el dióxido de carbono, otros gases de efecto invernadero y las técnicas de medición correspondientes (GGMT). La referencia primaria para los gases de efecto invernadero es un conjunto de cilindros de aire natural que contienen fracciones molares conocidas de los gases estudiados. La escala primaria se transfiere a los patrones de trabajo de la estación mediante patrones secundarios y terciarios de gas en cilindros.

16.3.1 Dióxido de carbono (incluidos $\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en CO_2 , y los ratios O_2/N_2)

El CO_2 suele medirse empleando métodos activos en la capa límite atmosférica.

La mayoría de las mediciones históricas de la concentración de fondo del CO_2 en la atmósfera se han efectuado mediante analizadores de gases no dispersivos en el infrarrojo, pero algunos programas utilizan un método de cromatografía de gases, para el cual se requiere la separación del CO_2 de otros gases en la muestra de aire, la reducción de ese CO_2 mediante un catalizador con H_2 para convertirlo en CH_4 , y la detección del CH_4 derivado del CO_2 mediante un detector de ionización de llama. Las respuestas pico cromatográficas de las muestras se comparan con las de los patrones con fracciones molares de CO_2 conocidas a fin de calcular la fracción molar de CO_2 de la muestra. Estas técnicas de cromatografía de gases están limitadas a una frecuencia de medición de una muestra cada pocos minutos. Los instrumentos no dispersivos en el infrarrojo se basan en el mismo principio que hace del CO_2 un gas de efecto invernadero: su capacidad para absorber la radiación infrarroja. Miden la intensidad de la radiación infrarroja que pasa a través de una celda de muestreo en comparación con la que pasa por una celda de referencia. No es necesario conocer la fracción molar de CO_2 del gas de la celda de referencia. El aire de la muestra, bombeado desde conductos instalados lejos del edificio de medición, y el gas patrón fluyen alternativamente a través de la celda de muestreo. La diferencia de concentración de CO_2 entre los gases de la muestra y de referencia (o gases patrón y de referencia) en las dos celdas genera un voltaje que registran los sistemas de captación de datos.

La mayoría de las instalaciones nuevas efectúan las mediciones de CO_2 con métodos de espectroscopia óptica de láser, como la espectroscopia de absorción en infrarrojo por transformada de Fourier o la espectroscopia de absorción en cavidad de alta reflectividad, que incluye la espectroscopia de extinción anular en cavidad y la espectroscopia de fuga en cavidad integrada asimétrica. Las propiedades favorables de esas técnicas son una reducción de las exigencias de calibración, por su mejor linealidad, y la estabilidad de la respuesta del detector.

Las abundancias de dióxido de carbono se expresan en fracciones molares en aire seco, $\mu\text{mol mol}^{-1}$, o ppm, en la Escala de Fracción Molar de CO_2 de la OMM (escala X2007 de CO_2 de la OMM, situación en 2013). El vapor de agua afecta de dos maneras a las mediciones de CO_2 : i) el H_2O también absorbe radiación infrarroja y puede interferir en la medición del CO_2 ; ii) el H_2O ocupa volumen en la celda de muestreo, mientras que los patrones son secos. En ubicaciones cálidas y húmedas, el 3% del volumen total del aire puede ser vapor de H_2O . Por tanto, se deberá tener en cuenta el impacto del vapor de agua en las mediciones de CO_2 . Para eliminar las interferencias, basta con el secado hasta un punto de rocío de $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Los novedosos métodos de espectroscopia óptica con frecuencia permiten determinar simultáneamente el contenido en vapor de H_2O con lo que, en principio, se puede corregir la dilución debida a los efectos del H_2O y espectroscópicos. Sin embargo, las mejores prácticas actuales (véase OMM, 2012*b*) aún recomiendan secar las muestras mientras se estudian la determinación de fracciones molares en aire seco sin secado y la ulterior corrección.

Un método alternativo para medir el CO_2 , aplicable en general a muchos otros gases traza, conlleva la recogida de muestras discretas de aire en recipientes sellados al vacío. Estos recipientes se envían a un laboratorio central, donde se determinan los valores de CO_2 mediante analizadores de gases no dispersivos en el infrarrojo, cromatografía de gases u otros instrumentos. Este método se utiliza cuando resulta adecuado el muestreo de baja frecuencia

(por ejemplo, una vez por semana) para definir los gradientes espacial y temporal de CO_2 , y para realizar comparaciones con mediciones *in situ* como medida de control de calidad. Esta estrategia de muestreo tiene la ventaja de que permite determinar numerosas especies a partir de una sola muestra.

Las mediciones de los ratios O_2/N_2 y los isótopos estables de CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) ayudan en la partición de las fuentes y los sumideros de carbono entre los océanos y la biosfera. Con frecuencia, las mediciones isotópicas se efectúan en las mismas muestras discretas empleadas para las mediciones de fracción molar de CO_2 . El OIEA mantiene los patrones isotópicos, pero las instalaciones de medición forman parte de la red de CO_2 de la VAG.

Un método de medición para la determinación de isótopos estables es la espectrometría de masas de relaciones isotópicas, una variante especializada de la espectrometría de masas en la cual se utilizan los métodos de esta para medir la abundancia relativa de isótopos en una muestra dada. El método de medición ha sido descrito por el Laboratorio Central de Calibración para isótopos estables de la VAG en el Instituto Max-Planck de Biogeoquímica de Jena (Alemania) (http://www.bgc-jena.mpg.de/service/iso_gas_lab/pmwiki/pmwiki.php/IsoLab/Co2InAir). En los últimos años ha aumentado la disponibilidad de analizadores ópticos que detectan fracciones molares de isotopólogos individuales, y ahora se utilizan habitualmente. Muchos de estos instrumentos pueden facilitar relaciones isotópicas con una repetibilidad aproximada del 0,05‰ para $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2 atmosférico y son muy útiles para las mediciones continuas. A diferencia de las técnicas de espectrometría de masas, los valores δ de esos instrumentos se calculan a menudo a partir de la relación de fracciones molares individuales medidas mediante los valores tabulados de la línea de absorción, y no con mediciones directas de un material patrón. La abundancia isotópica de referencia suele obtenerse de una base de datos de parámetros espectrales (típicamente, la base de datos de absorción molecular de transmisión de alta resolución, HITRAN) empleada en el análisis, y no facilita una escala común como la VPDB o la Jena Reference Air Set (JRAS). Algunas de las correcciones aplicables a los métodos de espectrometría de masas, como las empleadas para ^{17}O y N_2O , no son necesarias, pero otras, como las usadas para la interferencia de otros componentes atmosféricos y las fluctuaciones de los instrumentos, sí pueden serlo, dependiendo del método empleado para calcular los valores isotópicos de fracciones molares individuales. Es importante comprender la compatibilidad entre las técnicas antes de dar a conocer los resultados de las mediciones.

Las mediciones de los cambios en el ratio O_2/N_2 en la atmósfera son útiles para limitar las fuentes y los sumideros de CO_2 y comprobar los modelos biogeoquímicos terrestres y oceánicos. Las variaciones relativas del ratio O_2/N_2 son muy reducidas, pero pueden observarse ahora por un mínimo de seis técnicas analíticas. Esas técnicas pueden clasificarse en dos categorías: i) las que miden los ratios O_2/N_2 directamente (espectrometría de masas y cromatografía de gases), y ii) las que miden efectivamente la fracción molar de O_2 en aire seco (interferométrica, paramagnética, pila de combustible, espectrofotometría ultravioleta de vacío). Ha surgido la convención de convertir las señales de medición en bruto, independientemente de la técnica usada, en cambios equivalentes del ratio molar de O_2 frente a N_2 . Para una medición de tipo fracción molar, esto implica tener en cuenta la dilución debida a variaciones en CO_2 y posiblemente otros gases. Si se utiliza aire sintético como material de referencia, tal vez sea necesario también hacer correcciones para las diferencias en el ratio Ar/N_2 . Actualmente existen unos 10 laboratorios que miden los ratios O_2/N_2 . La referencia O_2/N_2 está vinculada típicamente al aire natural bombeado de cilindros de gas a alta presión. Dado que no hay una fuente común de material de referencia, cada laboratorio ha utilizado una referencia propia. No existe ningún laboratorio central de calibración para O_2/N_2 , por lo que no ha sido sencillo expresar las medidas en una escala común, aunque algunos laboratorios expresan los resultados mediante una aplicación local de la escala de Scripps. Todavía no se ha puesto nombre a ninguna versión específica.

La práctica de basar las mediciones de O_2/N_2 en el aire natural almacenado en cilindros a alta presión parece aceptable para medir los cambios en la atmósfera general, siempre que los cilindros se manejen con arreglo a determinadas mejores prácticas, como colocarlos horizontalmente para reducir al mínimo el fraccionamiento térmico y gravitacional. No obstante,

para la comunidad también es importante comprender mejor la fuente de la variabilidad de los ratios O_2/N_2 medidos en cilindros de alta presión. Aparte de eso, es necesario desarrollar patrones absolutos para las escalas de calibración de O_2/N_2 hasta el nivel de 5 per meg o mejores.

Las mediciones del $^{14}CO_2$ atmosférico suelen expresarse en la notación $\Delta^{14}C$, la desviación por mil del patrón de referencia absoluto de radiocarbono, corregido en función del fraccionamiento isotópico y la desintegración radiactiva desde el momento de la recogida. Para las mediciones atmosféricas de $\Delta^{14}C$ en el CO_2 , se emplean dos técnicas principales de muestreo: la absorción de alto volumen de CO_2 en una solución básica o por criba molecular, y la recogida de muestras de aire (normalmente en recipientes de entre 1,5 y 5 L). Se usan dos métodos de análisis: conteo radioactivo convencional y espectrometría de masas con aceleradores. El nivel actual de incertidumbre de la medición para $\Delta^{14}C$ en CO_2 es de entre el 2‰ y el 5‰ y unos pocos laboratorios ofrecen niveles ligeramente mejores que el 2‰. En OMM (2012b) figuran recomendaciones para la calibración.

Las recomendaciones sobre la garantía de calidad de las mediciones de CO_2 (incluidos $\Delta^{14}C$, $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ en CO_2 y los ratios O_2/N_2) son examinadas cada dos años en las reuniones de la OMM y el OIEA sobre el dióxido de carbono, otros gases de efecto invernadero y las técnicas de medición correspondientes. Puede utilizarse el informe (OMM, 2012b) como referencia más reciente sobre la calibración y el control de la calidad de la medición.

16.3.2 **Metano**

El CH_4 suele medirse de manera casi continua o en muestras discretas por métodos activos en la atmósfera. En OMM (2009a) pueden consultarse las recomendaciones para las mediciones de CH_4 .

Para las mediciones de CH_4 en estaciones de la VAG suele utilizarse el método de cromatografía de gases por detector de ionización de llama. La configuración analítica puede variar enormemente según detalles como el tipo de cromatografía de gases (fabricante), el sistema de separación cromatográfica utilizado, el gas portador (como N_2 o helio (He)), la adquisición de datos, los equipos y programas informáticos para el control del sistema, y el sistema de integración de picos. Por consiguiente, los procedimientos operativos variarán para cada uno de los sistemas.

Los nuevos analizadores de mediciones atmosféricas de CH_4 basados en métodos ópticos ofrecen mejor repetibilidad que los métodos de cromatografía de gases, pero todavía se está evaluando su fiabilidad a largo plazo. También son difíciles de reparar sobre el terreno y con frecuencia se han de enviar a la fábrica para su reparación. Pese a que la publicidad de estos instrumentos, que también miden el vapor de agua, suele indicar que no necesitan calibración ni secado de las muestras, los asistentes a la 13ª reunión de expertos en CO_2 (OMM, 2006) recomiendan encarecidamente que los analizadores se calibren periódicamente y que las muestras de aire se sequen hasta un punto de rocío de ≤ -40 °C.

16.3.3 **Óxido nitroso**

El N_2O suele medirse empleando métodos activos en la capa límite atmosférica. Las recomendaciones para las mediciones de N_2O figuran en OMM (2009a).

Para separar y detectar el N_2O en el aire ambiente se utiliza generalmente un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura de electrones. Esta técnica ofrece buena repetibilidad, pero puede ser difícil de aplicar. Dado que el período de vida del N_2O es largo y sus flujos son pequeños, los gradientes espaciales son reducidos; por consiguiente, su cuantificación requiere mediciones muy exactas. La señal digitalizada del detector de captura de electrones se graba y se integra para cuantificar las alturas pico y las áreas. Un método alternativo para monitorizar el N_2O consiste en recoger muestras discretas de aire en recipientes. Los recipientes deberían enviarse a un laboratorio central para su análisis mediante cromatografía de gases. La frecuencia típica de la recogida de muestras es semanal o quincenal.

En OMM (2012b) figuran las recomendaciones actualizadas sobre la calibración y el control de calidad de la medición.

En fechas muy recientes han salido al mercado analizadores ópticos para el N_2O , como espectrómetros de absorción en cavidad de alta reflectividad con fuentes de láser cercano al infrarrojo, analizadores de espectroscopia de absorción en infrarrojo por transformada de Fourier y analizadores ICOS asimétricos con fuentes de láser del infrarrojo medio. Superan la precisión de la cromatografía de gases y deberían permitir que se alcanzaran los objetivos de calidad de los datos. Los primeros experimentos muestran típicamente resultados excelentes; sin embargo, no pueden formularse recomendaciones porque aún se está evaluando su aplicabilidad a largo plazo.

16.3.4 Halocarbonos y hexafluoruro de azufre

Los halocarbonos y el hexafluoruro de azufre (SF_6) suelen medirse de manera casi continua o en muestras discretas de aire por métodos activos en la capa límite atmosférica. Las directrices para la medición de estas especies aún no se han formulado oficialmente en el Programa de la VAG.

El SF_6 suele medirse empleando técnicas de cromatografía de gases con un detector de captura de electrones en el mismo canal que el N_2O .

Las mediciones mundiales de halocarbonos son efectuadas actualmente por la Administración Nacional del Océano y de la Atmósfera (NOAA) y el Experimento mundial avanzado sobre gases en la atmósfera (AGAGE). Las historias de medición tanto para la NOAA como para el AGAGE se remontan a finales de la década de 1970. Ambos grupos miden los halocarbonos mediante técnicas de cromatografía de gases con un detector de captura de electrones y de cromatografía de gases con espectrometría de masas. Entre los halocarbonos medidos figuran los clorofluorocarbonos (CFC), los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), los disolventes clorados como el CCl_4 y el CH_2Cl_2 , los halones, los hidrofurocarbonos (HFC), los haluros de metilo y el SF_6 . Para muchos halocarbonos, la medición de las fracciones molares en la troposfera de fondo requiere la preconcentración de la muestra. El grupo del AGAGE opera una red de sistemas *in situ*, mientras que el grupo de la NOAA opera sistemas *in situ* (para un número limitado de gases) y un programa basado en recipientes. Puede consultarse más información sobre instrumentos y lugares de muestreo en: <http://agage.eas.gatech.edu> y <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/>.

16.3.5 Teledetección de gases de efecto invernadero

Para la teledetección de los gases de efecto invernadero se utilizan varias técnicas. La red de observación de la columna total de carbono (TCCON, <https://tcon-wiki.caltech.edu/>) es una red de espectrómetros de transformada de Fourier de superficie que registran el espectro solar directo en la región espectral cercana al infrarrojo. De esos espectros se extraen las abundancias medias por columna de CO_2 , CH_4 , N_2O , HF, CO, H_2O y HDO (agua semipesada). Las observaciones del infrarrojo medio (en la red NDACC, <http://www.acom.ucar.edu/irwg/>) permiten la medición precisa de las abundancias medias por columna de CH_4 , N_2O y CO.

16.4 GASES REACTIVOS

Entre los gases reactivos examinados en el Programa de la VAG se cuentan el ozono en superficie y troposférico, el monóxido de carbono, los compuestos orgánicos volátiles, los compuestos de óxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Todos esos compuestos ejercen una función principal en la química atmosférica y, por tanto, influyen considerablemente en las interrelaciones entre esta y el clima, bien sea mediante el control del ozono y la capacidad oxidante de la atmósfera, o bien mediante la formación de aerosoles. La base mundial de mediciones para la mayoría de ellos no es en absoluto satisfactoria, con la única excepción del ozono en superficie y el monóxido de carbono.

En el grupo de gases reactivos se utilizan distintos métodos y patrones de referencia. Para los gases más estables, el material de referencia puede prepararse en un cilindro lleno de aire u otra matriz con un gas de fracción molar conocida (por ejemplo, para el CO, hidrocarburos no metánicos y terpenos), mientras que para otros gases (como el ozono o los compuestos de óxido de nitrógeno) solamente podrán utilizarse instrumentos o métodos de referencia.

16.4.1 **Ozono troposférico (en superficie)**

En OMM (2013) pueden consultarse las directrices detalladas para la medición del ozono troposférico (el ozono en superficie forma parte del ozono troposférico medido en la superficie de la Tierra).

La fracción molar más apropiada para la interpretación física y química de las mediciones del ozono es la del ozono en aire seco. Sin embargo, las mediciones del ozono suelen efectuarse sin secar la muestra, pues aún no se ha desarrollado ningún sistema eficaz para secar el aire sin alterar el contenido de ozono. Se recomienda acompañar las mediciones del ozono con mediciones de la fracción molar del vapor de agua cuya precisión sea suficiente para que las primeras puedan convertirse en fracciones molares con relación al aire seco sin pérdida de precisión.

Se utilizan diversas técnicas para medir el ozono en la composición general de la atmósfera, entre ellas:

- Técnicas de absorción ultravioleta
- Técnicas de quimioluminiscencia
- Técnicas electroquímicas
- Espectroscopia de extinción anular en cavidad con titulación de NO
- Espectroscopia de absorción óptica diferencial
- Espectroscopia de absorción óptica diferencial multieje
- Lidar para el ozono troposférico

En OMM (2013) puede consultarse un examen de cada una de estas técnicas, junto con información sobre su aplicabilidad para su uso en estaciones de la VAG. Cabe señalar que solamente las cuatro primeras técnicas indicadas (las utilizadas *in situ*) permiten la trazabilidad mediante una cadena de calibraciones con el patrón primario, como recomienda la VAG.

16.4.1.1 **Técnicas *in situ***

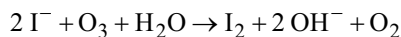
El principio fundamental del método UV se basa en la absorción de luz en la región UV por la molécula de ozono. El espectro amplio de radiación UV del ozono muestra su máximo en torno a 254 nm. Esta longitud de onda representa con exactitud la línea de emisión más intensa de una lámpara Hg y la sensibilidad espectral más elevada de un detector UV, que será un diodo ultravioleta de vacío de telururo de cesio o un tubo fotomultiplicador (PMT) sensible a la radiación UV. El instrumento mide la atenuación relativa de la luz entre una muestra de aire que permanece inalterada (es decir, que contiene ozono) y otra de la cual se ha eliminado el ozono. La fracción molar del ozono se calcula mediante la ley Lambert-Beer. Pese a que la absorción UV es un método de medición absoluto, requiere calibración, al menos para determinar la eficiencia del depurador. En OMM (2013) figuran los detalles de esta técnica de medición.

Se recomienda usar la técnica de absorción UV para mediciones rutinarias de ozono en superficie en todas las estaciones de la VAG, puesto que ofrece elevada exactitud y precisión, bajo límite de detección, estabilidad a largo plazo, resolución temporal suficiente y facilidad de uso (casi no requiere fungibles).

Las ventajas de los métodos de quimioluminiscencia (o de detección por quimioluminiscencia) para las mediciones del ozono son la rapidez de la respuesta y la mayor sensibilidad respecto al método UV. Por ello, la quimioluminiscencia es adecuada en mediciones del aire ambiente que precisan una elevada resolución temporal (como las mediciones hechas desde el aire).

Puesto que la detección por quimioluminiscencia no es un método absoluto, es preciso realizar calibraciones. Debido a su relativa complejidad, la quimioluminiscencia no se recomienda para mediciones rutinarias de ozono en superficie en las estaciones de la VAG, pero sí es apropiada para estudios experimentales del ozono en estaciones de la VAG con programas ampliados, como reserva o por motivos de garantía de la calidad/control de calidad, ya que ambos instrumentos producen artefactos diferentes.

Todas las técnicas electroquímicas emplean la oxidación de yoduro a yodo por ozono:



Según el enfoque utilizado, el yodo obtenido se estabiliza mediante reacciones anteriores o se reduce en la superficie de un cátodo donde se mide la corriente eléctrica. Al igual que la absorción UV, en principio es un método de medición absoluto. Sin embargo, algunas fuentes de error, como el sobrevoltaje o la corriente cero, hacen necesaria la calibración.

La espectroscopia de extinción anular en cavidad con titulación de NO es un método experimental prometedor para observaciones en el futuro y debería incorporarse en los estudios experimentales de las mediciones del ozono en estaciones seleccionadas de la VAG cuando se considere apropiado.

16.4.1.2 **Técnicas de teledetección**

Las técnicas de teledetección (espectroscopia de absorción óptica diferencial, espectroscopia de absorción óptica diferencial multieje, lidar) necesitarían una cadena de trazabilidad similar a la de las mediciones *in situ*, lo que es teóricamente posible mediante el conocimiento de las secciones transversales del ozono en las longitudes de onda específicas utilizadas en los instrumentos. El Comité sobre secciones transversales de absorción del ozono está examinando actualmente esta cuestión.

La espectroscopia de absorción óptica diferencial es un método de teledetección en superficie adecuado para las observaciones de varias sustancias traza. El instrumento consta de una fuente de luz, un haz óptico abierto de aire ambiente de gran longitud, generalmente entre 100 m y varios kilómetros, un reflector y un espectrómetro con un telescopio, alojado con la fuente luminosa. El espectrómetro observa la fuente luminosa a través del reflector. El sistema de espectroscopia de absorción óptica diferencial utiliza la ley de Beer para determinar la concentración de ozono (promedio del haz de luz). En principio, la espectroscopia de absorción óptica diferencial debería ser una técnica sensible, pero sus resultados se desvirtúan por la incapacidad del sistema de medir periódicamente un cero absoluto y determinar la contribución a la señal observada de otros gases y aerosoles que absorben la radiación UV. La técnica de espectroscopia de absorción óptica diferencial puede emplearse como técnica experimental.

La espectroscopia de absorción óptica diferencial multieje es un método de teledetección en superficie para observaciones de varias sustancias traza. Aunque es un método adecuado para la vigilancia de la estratosfera, también se puede aplicar para las mediciones de perfil de gas traza en los niveles superiores e inferiores de la troposfera. No obstante, dado que los procedimientos de recuperación, así como las posibles interferencias troposféricas, son más complicados en los niveles inferiores, requiere personal muy experimentado para extraer y calcular las fracciones molares de los gases traza correspondientes de los diversos espectros. Se recomienda especialmente realizar mediciones con espectroscopia de absorción óptica diferencial multieje del ozono, el dióxido de nitrógeno, el formaldehído, el monóxido de bromo y otras especies para establecer un vínculo entre las mediciones en superficie y de satélite en estaciones seleccionadas de la VAG que cuentan con programas de investigación ampliados.

El sistema lidar (acrónimo inglés de “detección y localización por ondas luminosas”) es un método de teledetección en superficie para observaciones de varias sustancias traza. Para las mediciones del ozono troposférico, un lidar suele utilizar dos o más longitudes de onda entre 266 nm y 295 nm. Las longitudes de onda seleccionadas son más cortas que las empleadas para la detección del ozono estratosférico (habitualmente entre 308 y 353 nm). En la troposfera se necesita una mayor eficiencia de absorción del ozono que en la estratosfera a fin de obtener

suficiente sensibilidad, debido a los valores inferiores de razón de mezcla del ozono en la troposfera. Un exceso de absorción implica la extinción de la mayor parte de la luz en elevaciones inferiores, lo que dificulta la obtención de señales de medición de elevaciones superiores. Las variaciones dinámicas extremas de la señal de retrodispersión en la troposfera (unas decenas en unos pocos kilómetros de altura) son un problema técnico importante. Las mediciones del ozono troposférico con lidar se recomiendan especialmente para establecer un vínculo entre las mediciones en superficie y de satélite en estaciones seleccionadas de la VAG que cuentan con programas de investigación ampliados.

16.4.2 Monóxido de carbono

En OMM (2010) pueden consultarse las directrices detalladas para la medición del monóxido de carbono. La escala del monóxido de carbono se evalúa cada dos años, junto con las escalas de los principales gases de efecto invernadero. La escala más reciente puede consultarse en OMM (2012b).

Las mediciones de CO pueden hacerse *in situ* y mediante su captura en recipientes y posterior análisis en laboratorio. Las observaciones continuas *in situ* aportan información sobre la variabilidad del CO en una escala temporal que varía desde segundos hasta una hora, según la técnica de medición elegida. Al contrario que el muestreo en recipientes, las mediciones continuas permiten obtener datos en tiempo casi real.

Las observaciones *in situ* pueden emplear una amplia variedad de técnicas de análisis. La radiometría de infrarrojo no dispersivo se basa en la absorción espectral a $4,7 \mu\text{m}$. Se utiliza con frecuencia para las mediciones continuas en ubicaciones remotas; sin embargo, la deriva de los instrumentos, la limitada precisión y los largos tiempos de promediado son factores que limitan la calidad de los datos. La cromatografía de gases, unida a diversos detectores distintos (como los de ionización de llama o de reducción de óxido de mercurio y absorción ultravioleta), puede aportar gran precisión y límites de detección adecuados. El detector de reducción de óxido de mercurio tiende a exhibir una respuesta no lineal en el rango de valores del CO atmosférico, y requiere una caracterización atenta y repetida multipunto de su respuesta. La técnica de cromatografía de gases por detector de ionización de llama precisa la conversión catalítica de CO en CH_4 . A fin de obtener resultados fiables, se debe determinar periódicamente la eficiencia de esa conversión catalítica, lo que complica los esfuerzos destinados a mantener adecuadamente la calibración del instrumento y facilitar mediciones exactas. Las mediciones por cromatografía de gases son de índole casi continua, por lo que tal vez no detecten variaciones rápidas de las fracciones molares que sí pueden capturarse con mediciones de alta frecuencia.

En los últimos tiempos han aparecido varias técnicas de medición nuevas. La técnica más establecida se basa en la resonancia de fluorescencia de CO (inducida por una descarga de alta frecuencia) de UV de vacío. Este método ofrece bajos límites de detección con una precisión excelente en el rango de las razones de mezcla atmosférica. Un instrumento comercializado basado en la resonancia de fluorescencia de CO de UV de vacío se utiliza en varios laboratorios de investigación, en ubicaciones sobre el terreno y en otras plataformas, por ejemplo en el proyecto CARIBIC.

Ahora se dispone de técnicas espectroscópicas basadas en la espectroscopia de extinción anular en cavidad y en la espectroscopia de láser de cascada cuántica de cavidad mejorada. La técnica de espectroscopia de extinción anular en cavidad funciona mediante láser en el infrarrojo cercano y antes se utilizaba principalmente para mediciones de dióxido de carbono, metano y amoníaco. La técnica de espectroscopia de láser de cascada cuántica mide el infrarrojo medio y existen en el mercado instrumentos que pueden determinar tanto el CO como el N_2O con un solo láser. Ambas técnicas, de espectroscopia de extinción anular en cavidad y espectroscopia de láser de cascada cuántica, ofrecen mediciones del CO con bajos límites de detección y excelente reproducibilidad. Los ensayos de su aplicabilidad a largo plazo para las mediciones rutinarias en las estaciones de la VAG todavía están en marcha. Otra alternativa con resultados similares que ha salido al mercado recientemente es la espectroscopia de absorción en infrarrojo por transformada de Fourier.

La teledetección de la columna de CO desde el suelo se lleva a cabo en la red TCCON mediante espectrómetros de transformada de Fourier en superficie en la región espectral cercana al infrarrojo.

16.4.3 Compuestos orgánicos volátiles

La medición de los compuestos orgánicos volátiles es compleja, debido a las numerosas moléculas distintas presentes en la atmósfera. Si bien el estudio sistemático de muchas de estas especies es importante a efectos de la calidad del aire, las bajas concentraciones de esos compuestos lejos de sus fuentes implican que solo se podrán medir habitualmente unas pocas moléculas en la atmósfera general. En el cuadro 16.1 figura un conjunto básico de moléculas cuya medición se recomienda en el Programa de la VAG, junto con los métodos de medición propuestos.

Las directrices para la medición de los compuestos orgánicos volátiles se están formulando en colaboración con la red de infraestructura de investigación de aerosoles, nubes y gases traza (ACTRIS) (<http://www.actris.eu/>). En OMM (2012a) figura un procedimiento operativo normalizado para tomar muestras de aire con botellas de acero inoxidable. Las recomendaciones generales sobre las mediciones de los compuestos orgánicos volátiles pueden consultarse en OMM (2007a). En talleres periódicos de la VAG al respecto se examina la situación de las mediciones de estos compuestos en el Programa de la VAG (http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/4VOC_expert_meeting2012.html) y se ofrecen más orientaciones sobre la preparación de técnicas de medición, garantía de la calidad y normas sobre gases.

Cuadro 16.1. Lista de compuestos orgánicos volátiles prioritarios en el Programa de la VAG

Molécula	Período de vida (con una concentración de OH de 10^6 cm^{-3})	Importancia para la VAG	Recipiente de acero ^a	Recipiente de vidrio	Método de análisis ^b
1. Etano	1,5 meses	<ul style="list-style-type: none"> - Fuente de metano - Fuentes naturales - Quema de biomasa - Combustible fósil - Producción oceánica (hemisferio sur) - Tendencias del tamaño del ciclo estacional - Indicador de la química del halógeno 	✓	✓	GC-FID
2. Propano	11 días	<ul style="list-style-type: none"> - Fuente de metano - Fuentes naturales - Quema de biomasa - Combustible fósil - Producción oceánica (hemisferio sur) 	✓	✓	GC-FID
3. Acetileno	15 días	<ul style="list-style-type: none"> - Trazador de vehículos de motor - Trazador de quema de biomasa - Ratios frente a los demás hidrocarburos - Tendencias 	✓	✓	GC-FID

<i>Molécula</i>	<i>Período de vida (con una concentración de OH de 10^6 cm^{-3})</i>	<i>Importancia para la VAG</i>	<i>Recipiente de acero^a</i>	<i>Recipiente de vidrio</i>	<i>Método de análisis^b</i>
4. Isopreno	3 horas	<ul style="list-style-type: none"> - Producto de la biosfera - Sensible a la temperatura y al tipo de terreno - Utilizado para el cambio climático - Precursor del O₃ - Capacidad oxidante - Precursor del formaldehído 	?	?	GC-FID PTR-MS
5. Formaldehído	1 día	<ul style="list-style-type: none"> - Indicador de la oxidación del isopreno - Quema de biomasa - Comparación con datos de satélites - Tendencias 	-	-	DOAS
6. Terpenos	1 a 5 horas	<ul style="list-style-type: none"> - Precursores de aerosoles orgánicos 	-	-	GC-MS PTR-MS
7. Acetonitrilo	6 meses a 1 año	<ul style="list-style-type: none"> - Indicador de la quema de biomasa - Indicador de la quema de combustibles biológicos 	-	?	GC-MS PTR-MS
8. Metanol	12 días	<ul style="list-style-type: none"> - Fuentes en la biosfera (oxidación del metano) - Producto abundante de la oxidación 	-	?	GC-FID PTR-MS
9. Etanol	4 días	<ul style="list-style-type: none"> - Trazador de uso de combustibles alternativos 	-	?	GC-FID PTR-MS
10. Acetona	1,7 meses	<ul style="list-style-type: none"> - Producto abundante de la oxidación - Fuente de radicales libres en la troposfera superior 	?	?	GC-FID PTR-MS
11. Sulfuro de dimetilo	2 días	<ul style="list-style-type: none"> - Importante fuente natural de azufre - Precursor del aerosol de sulfato - Trazador de la bioproduktividad marina 	?	?	GC-FID PTR-MS
12. Benceno	10 días	<ul style="list-style-type: none"> - Trazador de la combustión - Indicador de la quema de biomasa 	✓	?	GC-FID GC-MS
13. Tolueno	2 días	<ul style="list-style-type: none"> - Ratio frente a benceno usado para la edad de la masa de aire - Precursor de partículas 	-	?	GC-FID GC-MS

Molécula	Período de vida (con una concentración de OH de 10^6 cm^{-3})	Importancia para la VAG	Recipiente de acero ^a	Recipiente de vidrio	Método de análisis ^b
14. Isobutano/ butano normal	5 días	- Indicador de transformación química - Período de vida/ producción de ozono	✓	✓	GC-FID GC-MS
15. Isopentano/ pentano normal	3 días	- El ratio indica el impacto de la química del NO_3	✓	✓	GC-FID GC-MS

Notas:

a El símbolo ✓ indica el estado de la práctica actual.

b GC-FID = cromatografía de gases por detector de ionización de llama; GC-MS = cromatografía de gases por espectrometría de masas; DOAS = espectroscopia de absorción óptica diferencial; PTR-MS = espectrometría de masas por reacciones de transferencia de protones.

Las mediciones de hidrocarburos aromáticos y alifáticos de bajo peso molecular (C2 a C9) se han venido realizando satisfactoriamente durante muchos años, predominantemente en experimentos regionales de corto plazo. El método analítico predilecto para esos compuestos, que incluyen las moléculas 1 a 4 y 12 a 15 del cuadro 16.1, es la cromatografía de gases por detector de ionización de llama. Las muestras de aire, embotelladas o *in situ*, suelen preconcentrarse empleando métodos criogénicos o absorbentes sólidos. Una técnica alternativa es la cromatografía de gases con espectrometría de masas que, si bien se trata de un método potencialmente más sensible, suele estar sujeto a mayores incertidumbres analíticas (variaciones en la respuesta del instrumento con el tiempo, detección de fragmentos comunes de masa baja). No obstante, la cromatografía de gases con espectrometría de masas puede ser útil para la detección de determinados hidrocarburos en ubicaciones muy remotas donde el nivel ambiente tal vez sea inferior al límite de detección de una cromatografía de gases por detector de ionización de llama típica.

La técnica analítica recomendada para los monoterpenos es la cromatografía de gases con espectrometría de masas. Aunque es posible medir algunos terpenos mediante un detector de ionización de llama, la complejidad del análisis cromatográfico (picos de coelución, en particular con los aromáticos) dificulta la determinación y cuantificación de los picos. El método de cromatografía de gases por espectrometría de masas ofrece mejor sensibilidad.

Los hidrocarburos oxigenados, entre ellos los compuestos diana 8 a 10 (cuadro 16.1), también pueden medirse mediante la cromatografía de gases por detector de ionización de llama o la cromatografía de gases con espectrometría de masas. Debería prestarse especial atención a la preparación de la muestra (incluida la eliminación del agua) y los sistemas de inyección deben diseñarse para minimizar los artefactos y las pérdidas de componentes que suelen suceder con el análisis de oxigenados. La acetona y el metanol pueden medirse también mediante la espectrometría de masas por reacciones de transferencia de protones. Una ventaja de esta técnica es que se trata de un método en línea que no requiere la preconcentración de la muestra. Sin embargo, es menos sensible que los métodos de cromatografía de gases y existe el potencial de interferencias de compuestos isobáricos, como O_2H^+ y metanol. Dado que la estabilidad de los compuestos orgánicos volátiles oxigenados en muestras embotelladas (recipientes de acero inoxidable y de vidrio) sigue siendo muy incierta, se sugiere medir esas especies principalmente con métodos en línea en estaciones de medición en superficie seleccionadas. Se ha notificado el almacenamiento satisfactorio de acetona en determinados recipientes, por lo que debería investigarse la posibilidad de analizar este compuesto en la red de matraces de vidrio o acero inoxidable.

El formaldehído (HCHO) no es estable en recipientes y se tiene que medir *in situ*. Los métodos de análisis incluyen el método fluorométrico de Hantzsch (química húmeda) o la DOAS. Ambos son relativamente complejos y requerirían que los posibles operadores recibieran formación especializada, lo que hace improbable que se puedan efectuar mediciones en más de unas pocas estaciones terrestres. El formaldehído se detecta habitualmente por satélite. La recuperación por

satélite determina la cantidad total en la columna vertical y un objetivo importante del programa de la VAG sería facilitar mediciones periódicas en superficie en ubicaciones seleccionadas con fines de comparación y calibración (verificación en tierra).

La viabilidad de las mediciones del HCHO con la espectrometría de masas por reacciones de transferencia de protones (Wisthaler y otros, 2008; Warneke y otros, 2011) y el láser de cascada cuántica (Herndon y otros, 2007) se demostró durante campañas de medición limitadas. Aún no se ha ensayado su aplicabilidad para mediciones rutinarias de HCHO a largo plazo.

El acetonitrilo se mide preferiblemente con la técnica de cromatografía de gases con espectrometría de masas, al ser un compuesto relativamente poco sensible a la detección mediante un detector de ionización de llama. También se han notificado mediciones de acetonitrilo empleando varios detectores de gases reducidos y específicos para el nitrógeno. Numerosas mediciones atmosféricas del acetonitrilo notificadas recientemente se han efectuado utilizando los métodos de espectrometría de masas por reacciones de transferencia de protones o de espectrometría de masas con ionización química a presión atmosférica. La estabilidad del acetonitrilo en muestras embotelladas es muy incierta, por lo que la toma de muestras al azar no es aceptable en el marco de la VAG y las mediciones pueden estar limitadas a unas pocas ubicaciones de medición exhaustiva seleccionadas.

El sulfuro de dimetilo (DMS) puede medirse mediante la cromatografía de gases por detector de ionización de llama, la cromatografía de gases con detector fotométrico de llama, la cromatografía de gases con espectrometría de masas y la espectrometría de masas por reacciones de transferencia de protones. No obstante, dado que las concentraciones de DMS pueden medirse habitualmente en el marco de un análisis normalizado de hidrocarburos no metánicos, el análisis mediante la cromatografía de gases por detector de ionización de llama de las muestras de aire completas sería la opción más sencilla en lo que respecta a la estrategia de medición. Existen pruebas documentadas de que el DMS es estable en algunos recipientes, por lo que su medición en tanto que componente de una red de matraces es bastante viable. También sería deseable efectuar mediciones *in situ* del DMS al menos en la etapa inicial de puesta en marcha de la red de matraces, a fin de asegurar la compatibilidad del método.

16.4.4 Óxido de nitrógeno

La suma de monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂) se ha denominado tradicionalmente NO_x. La suma de todos los óxidos de nitrógeno cuyo número de oxidación es superior a 1 se denomina NO_y. Su medición en la atmósfera global es muy importante, ya que el NO ejerce enorme influencia tanto en el ozono como en el radical hidroxilo (OH). El NO₂ se mide ahora en todo el mundo desde satélites y esas mediciones sugieren la presencia de concentraciones importantes de este gas en la mayor parte de los continentes. Hay una gran reserva de nitrógeno fijado presente en la atmósfera en forma de NO_y. La influencia de la deposición de esta reserva sobre la biosfera no se conoce bien, pero podría ser importante. Existen técnicas eficaces de medición *in situ* para el NO y el NO₂, mientras que la fiabilidad de las técnicas de medición del NO_y aún ha de mejorar. La técnica de detección por quimioluminiscencia con convertidor de molibdeno (Mo), muy utilizada, ofrece una señal entre NO₂ y NO_y, y debería denominarse NO_{2(Mo)} o NO₂₊ (véase más adelante).

En la actualidad se están formulando directrices detalladas para la medición del nitrógeno reactivo en colaboración con la red ACTRIS. En ellas, se brinda mayor importancia al NO y el NO₂, porque ya se miden de manera más amplia y segura, lo que permite poner en marcha un sistema completo de garantía de la calidad. En OMM (2011a) pueden consultarse las recomendaciones sobre las mediciones del NO y el NO₂.

La medición de los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) puede realizarse con técnicas pasivas, activas y de teledetección. Las técnicas activas se dividen en técnicas integradoras e *in situ*: las primeras tienen una fase de muestreo, que suelen constar de la captación de muestras en fase líquida y su análisis fuera de línea, en tanto que las mediciones *in situ* (continuas) analizan directamente la muestra de aire. Los métodos pasivos siempre son integradores. Los métodos de integración activa son el método de Saltzman y otros métodos conexos, como el de Griess o el de yoduro

de sodio. Este último se utiliza, por ejemplo, en la red del Programa de cooperación para la vigilancia y la evaluación del transporte de los contaminantes atmosféricos a larga distancia en Europa (EMEP, <http://www.emep.int>). Debido a la elevada reactividad del NO_x , resulta imposible la toma de muestras en recipientes.

La detección por quimioluminiscencia inducida por ozono es la técnica *in situ* más generalizada. Estos instrumentos suelen ser muy sensibles al NO, pero no pueden medir el NO_2 . Por tanto, el NO_2 debe convertirse a NO para proceder a su detección. El instrumento efectúa mediciones en modo NO y después en modo NO + NO_2 . La diferencia, si se determina atentamente la eficacia de la conversión, es la razón de mezcla de NO_2 . Así, se recomienda una elevada resolución temporal (< 10 minutos) para asegurar la recogida de muestras de la misma masa de aire durante las posteriores mediciones de NO y NO_x . La conversión de NO_2 a NO se logra mediante fotólisis del NO_2 a longitudes de onda de $320 < \lambda < 420$ nm mediante un convertidor fotolítico con un arco voltaico o un convertidor de luz azul con diodos emisores de luz (LED). Las ventajas de los LED son su período de vida, mucho más largo, y una eficacia de conversión casi constante, además de la sencillez mecánica y la característica de encendido/apagado sencillo (sin válvulas adicionales ni volumen muerto). El inconveniente es la reducida eficacia de conversión. Sin embargo, los nuevos convertidores basados en LED aportan eficacias iguales o incluso superiores a los sistemas tradicionales de arco voltaico. Por consiguiente, se recomienda el uso de convertidores LED UV para la medición del NO_2 en la VAG.

El empleo de convertidores de molibdeno para la conversión de NO_2 a NO no se recomienda en absoluto, dado que esta técnica no se limita al NO_2 , sino que también convierte otras especies de óxido de nitrógeno en distintas cantidades. Las mediciones ya realizadas con convertidores de Mo deberían indicarse como $\text{NO}_{2(\text{Mo})}$ o NO_{2+} .

El método de detección por quimioluminiscencia con luminol mide el NO_2 directamente y el NO indirectamente después de la oxidación. Puesto que la sensibilidad depende enormemente de la calidad de la solución de luminol, que disminuye con el uso debido al envejecimiento, es necesaria una calibración frecuente.

Además de estos métodos, se han desarrollado técnicas de absorción óptica para la detección del NO_2 , como la espectroscopia por absorción con diodo láser sintonizable, la espectroscopia de absorción óptica diferencial, la fluorescencia inducida por láser, la espectroscopia de absorción en infrarrojo por transformada de Fourier y la espectroscopia de extinción anular en cavidad. Todas ellas miden el NO_2 directamente. Los recientes avances en la espectroscopia de extinción anular en cavidad para la medición del NO_2 y del NO en forma de NO_2 tras la oxidación por ozono son algo prometedores, pero las mediciones todavía adolecen de incertidumbres en el nivel de cero.

Recientemente se mostró la adecuación de los instrumentos de láser de cascada cuántica de investigación para las mediciones continuas y directas del NO y el NO_2 (Tuzson y otros, 2013). Esta técnica tal vez llegue a ser un método patrón alternativo en el futuro.

También recientemente ha salido al mercado un monitor de cambio de fase de la cavidad atenuada. Un experimento de intercomparación paralela en la red ACTRIS mostró resultados excelentes. Sin embargo, el límite inferior de detección es de en torno a 50 ppt, por lo que el instrumento es muy bueno para ubicaciones rurales o con influencia antropógena, pero no resulta adecuado para ubicaciones remotas con fracciones molares típicas de NO_2 inferiores a 50 ppt.

En la actualidad no existe ninguna técnica madura que pueda competir con la medición del NO en ubicaciones remotas mediante detección por quimioluminiscencia inducida por ozono. Los métodos integradores pasivos y activos no se aceptan en el Programa de la VAG debido a los bajos niveles de selectividad y resolución en el tiempo.

16.4.5 Dióxido de azufre

Hasta ahora no se dispone de directrices para la medición de las observaciones de SO₂ en el programa de la VAG. En OMM (2001) se ofrecen recomendaciones generales. No obstante, el Grupo consultivo científico de la VAG sobre gases reactivos tiene previsto establecer para el SO₂ el mismo sistema de garantía de la calidad (que incluirá directrices para la medición e instalaciones centrales) que aplica actualmente a los óxidos de nitrógeno, una vez que haya resuelto ese aspecto.

Hay varias técnicas de medición para determinar el SO₂ atmosférico. El programa EMEP utiliza técnicas integradoras, como filtros impregnados en una solución alcalina (en serie) o separadores anulares revestidos, ambos seguidos de la cromatografía iónica en un laboratorio central. Estos métodos producen resultados potencialmente más exactos, pero con menor resolución temporal, típicamente una muestra por día, que los habituales en las técnicas integradoras. Además, requieren mucha atención y los costos de personal para el análisis de los filtros son elevados.

En el grupo de mediciones *in situ*, se utilizan ampliamente los métodos de tetracloromercurato (fotometría tras la reacción del SO₂ con tetracloromercurato) y de fluorescencia ultravioleta. El primero tiene gran exactitud, pero también un elevado límite inferior de detección, y el manejo de mercurio en laboratorio puede ser dañino. Aunque el tiempo de respuesta del sensor de fluorescencia ultravioleta es menor, su facilidad de calibración, fiabilidad, exactitud y su especificidad para el SO₂, lo hacen preferible. Existen también otras técnicas de cromatografía de gases más sensibles, pero requieren unos conocimientos técnicos considerables y una atención asidua. Con objeto de mejorar la sensibilidad, algunos analizadores de fluorescencia están equipados con filtros de excitación más selectivos. Por ejemplo, se conectan dos grupos de espejos en serie y se emplean tubos fotomultiplicadores seleccionados especialmente. Podrían efectuarse correcciones numéricas de las sustancias interferentes, pero eso no es necesario en zonas rurales o remotas. El límite inferior de detección típico que se puede alcanzar con estos métodos es de en torno a 50 ppt. Podría mejorarse aún más la sensibilidad mediante un segundo canal en el cual solamente se elimine el SO₂, lo que daría lugar a una lectura muy específica tras la sustracción de ambos canales.

Dado que el SO₂ tiene un corto período de vida en la atmósfera, para comprender el ciclo del azufre es necesario conocer las condiciones de las fuentes y de los sumideros. Para ello, lo mejor es emplear frecuencias de muestreo inferiores a 1 hora. Por consiguiente, la mejor técnica actual para el seguimiento del SO₂ a largo plazo consiste en combinar el analizador de fluorescencia ultravioleta y el muestreo mediante filtros. Los filtros deberían exponerse ocasionalmente, pero con la frecuencia suficiente para realizar un control de calidad del analizador continuo.

En EMEP (2014), disponible en <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>, pueden consultarse recomendaciones más detalladas.

16.4.6 Hidrógeno molecular

Actualmente, el Programa de la VAG no dispone de directrices detalladas para la medición del hidrógeno molecular.

El hidrógeno molecular se expresa como fracción molar en seco en la escala más reciente (OMM, 2012b). La medición del H₂ puede hacerse tanto *in situ* como mediante la recogida en recipientes y su posterior análisis en laboratorio. Un ejemplo del sistema de medición establecido en las estaciones mundiales de la VAG figura en Grant y otros (2010).

Las mediciones de hidrógeno molecular se efectúan mediante cromatografía de gases seguida de detección con reducción de óxido mercúrico en caliente y absorción de la radiación UV. Una configuración alternativa de la cromatografía de gases con detectores de descarga de pulsos obtiene una respuesta más lineal del detector y ofrece mejor repetibilidad para la medición del hidrógeno molecular.

Se han experimentado frecuentes problemas por la inestabilidad del H₂ en los gases de referencia, por lo que deberían consultarse las recomendaciones sobre calibración y garantía de la calidad de las mediciones de H₂ que figuran en OMM (2012*b*).

16.5 DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA HÚMEDA

La deposición atmosférica húmeda hace referencia a los gases y las partículas depositados por precipitación en la superficie de la Tierra. Esos gases y partículas son muy diversos tanto en su fuente como en su composición, y generalmente están presentes en cantidades traza en la atmósfera y en la precipitación. La precipitación captura esas sustancias traza cuando se forma en la atmósfera y cae a la Tierra. Los materiales depositados constituyen una contribución importante al balance de masa de los contaminantes asociados con el transporte a largas distancias. No solo afectan a la química de la precipitación, sino que también pueden influir en la química de las superficies terrestres y acuáticas donde se depositan. Los efectos pueden ser perjudiciales o beneficiosos, así como directos o indirectos. Por ejemplo, la deposición húmeda ácida es un problema ambiental resultante de la combustión de combustibles fósiles. Se produce cuando los óxidos de azufre y de nitrógeno, emitidos durante la combustión, se transforman en la atmósfera en sulfato y nitrato ácido en la precipitación. Entre otros materiales traza observados en la deposición húmeda figuran sal marina, nutrientes, sustancias químicas presentes en partículas del suelo, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas tóxicas y ácidos orgánicos. Los estudios han mostrado que algunas sustancias químicas depositadas mediante deposición húmeda pueden estimular la producción biótica marina, lo que potencialmente vincularía la deposición atmosférica húmeda con el ciclo del carbono y el cambio climático.

La medición de la química de la precipitación nos indica qué materiales traza están presentes en la deposición húmeda y en qué cantidades, información que puede ser de utilidad para evaluar la calidad del aire a fin de determinar las variaciones de las emisiones gaseosas y de partículas a la atmósfera y hacer el seguimiento correspondiente. Es decir, la medición de la química de la precipitación proporciona información sobre el intercambio de materiales traza entre la atmósfera y el sistema tierra/océano, de ahí su importancia para mejorar la comprensión de los ciclos químicos de esos materiales, especialmente los que pueden ocasionar daños a los sistemas terrestres y acuáticos, o afectar al clima.

Al planificar las mediciones de la química de la precipitación, deberá ponerse especial cuidado en garantizar su representatividad. Aunque las mediciones se realizan en una ubicación concreta, en promedio deberían ser representativas de las mediciones en la región circundante. Por lo general, el emplazamiento donde se recoge la muestra debería ser característico del uso de la tierra en la región. Así, el emplazamiento de una zona en la que predominen las actividades agrícolas debería estar ubicado en un lugar agrícola. Esta cualidad de representatividad espacial debería mantenerse entre temporadas e incluso con el transcurrir de los años. Idealmente, un emplazamiento debería ser representativo tanto en el espacio como en el tiempo. Se ha de evitar la contaminación de índole localizada debida a actividades agrícolas, industriales u otras actividades humanas, al igual que el impacto local de fuentes naturales, como costas oceánicas, volcanes o fumarolas. La recogida de muestras no debería verse afectada por árboles u otro tipo de vegetación, la topografía en el emplazamiento debería ser llana y la exposición debería estar poco afectada por vientos que pudieran dar lugar a una captación poco representativa de lluvia y nieve. Asimismo, debe evitarse el contacto humano con la muestra o el contacto con cualquier cosa que pudiera alterar la química de la muestra. Para garantizar la medición representativa de la química de la precipitación se deben cumplir estrictamente los requisitos relativos a la ubicación y las condiciones del emplazamiento, la instalación del equipo y los protocolos operacionales y el mantenimiento del emplazamiento. Estos requisitos se recogen en OMM (2004*b*).

La vigilancia de la química de la precipitación puede dividirse en actividades de recogida de la muestra y actividades de análisis químico.

16.5.1 **Recogida de la muestra**

El objetivo principal del Programa de Química de la Precipitación de la VAG consiste en recoger muestras de deposición húmeda exclusivamente. Es decir, los muestreadores se exponen solo durante la precipitación y los materiales traza de las muestras se depositan solo por precipitación. Se excluyen los materiales traza del polvo y las partículas finas o los gases depositados en condiciones meteorológicas secas. Esto permite estudiar la química de la precipitación sin contaminación procedente de la deposición seca. Más importante aún es que el equipo y los métodos empleados para recoger una muestra representativa de deposición húmeda no son apropiados para recoger una muestra representativa de deposición seca. Los procesos físicos y químicos relacionados con ambos tipos de deposición son muy diferentes.

La mejor forma de garantizar la recogida de una muestra exclusivamente húmeda es utilizar un muestreador automatizado que se abra solo durante la precipitación. Un muestreador automatizado de deposición exclusivamente húmeda típico tiene los componentes siguientes: un recipiente para la muestra de precipitación (embudo y botella, cubo, etc.), una tapa que se abre y se cierra sobre el orificio del recipiente, un sensor de precipitación, un mecanismo motorizado con controles electrónicos conexos y una estructura de apoyo donde se instalan los componentes. Los recipientes deberían tener un volumen suficiente para toda la precipitación recogida durante el período de muestreo. Se recomienda un sistema que pueda activarse manualmente para las tareas de prueba, limpieza y mantenimiento rutinario. Los diseños modulares que permitan retirar componentes individuales, como el sensor, facilitan la reparación rápida con el mínimo de herramientas y conocimientos especializados. Como alternativa al uso de un muestreador automatizado, las muestras pueden recogerse exponiendo manualmente un recipiente tan pronto como empiece la precipitación y cerrándolo en cuanto esta acabe. Esto exige contar con observadores diligentes durante las 24 horas del día atentos a las condiciones meteorológicas; por ello, la recogida manual de muestras requiere mucha mano de obra.

Como complemento a la recogida de muestras de deposición exclusivamente húmeda, el Programa de Química de la Precipitación de la VAG exige que cada emplazamiento mida la cantidad de precipitación utilizando el medidor de precipitación normalizado diseñado por los Servicios Meteorológicos e Hidrológicos Nacionales o su equivalente (véase el capítulo 6 de la parte I de la presente Guía). Son preferibles los pluviómetros manuales. La cantidad de precipitación sirve para calcular la masa de una sustancia química depositada por precipitación en una zona de la superficie de la Tierra (denominada flujo o carga de deposición húmeda). Los medidores de precipitación normalizados están diseñados de manera que sean el medio más exacto y representativo para medir la cantidad de precipitación. Por tanto, cada emplazamiento debe utilizar un medidor de precipitación en paralelo al muestreador de la química de precipitación. El volumen del muestreador de la química de precipitación se utiliza para calcular el flujo de deposición húmeda solamente cuando se producen fallos en el medidor normalizado o este esté temporalmente inutilizable. Esas circunstancias deben documentarse en el registro de datos.

La mayor prioridad del Programa de Química de la Precipitación de la VAG es recoger una muestra exclusivamente húmeda a diario (cada 24 horas); la retirada de la muestra se realiza a una hora establecida cada día, preferiblemente las 0900, hora local. Si no se tienen recursos para recoger y analizar las muestras a diario, la siguiente mayor prioridad será establecer períodos de muestreo de varios días, sin superar una semana. En OMM (2004b) se describen protocolos alternativos de muestreo. La recogida diaria de muestras reduce el potencial de degradación de especies químicas lábiles y de otros cambios físicos y químicos en la muestra mientras permanece en el muestreador. Además de reducir la probabilidad de degradación de la integridad de la muestra, el protocolo de muestreo diario ofrece datos más valiosos. El análisis de la trayectoria de las tormentas y la modelización fuente-receptor son mucho menos complicados cuando aumenta la probabilidad de que la precipitación proceda de un solo evento o una sola tormenta. Cuando las muestras son de varios días o una semana, aumenta la probabilidad de que contengan precipitación de diferentes tormentas, cada una de ellas con distintas condiciones meteorológicas. Además, los datos diarios pueden integrarse matemáticamente para determinar promedios semanales o de más largo plazo, pero los datos semanales no pueden diferenciarse en componentes diarios sin un elevado componente hipotético.

Los recipientes empleados para recoger, almacenar y enviar las muestras deberían ser irrompibles y se han de poder sellar para evitar fugas de líquidos o gases. Se recomienda emplear recipientes de polietileno de alta densidad. Todos los recipientes deben limpiarse con agua desionizada de calidad conocida y garantizada. En el informe (OMM, 2004b) figuran descripciones detalladas de los procedimientos de limpieza de los recipientes y para garantizar el mantenimiento de las normas de limpieza durante todo el proceso de recogida, almacenamiento y envío de las muestras.

16.5.2 Análisis químico

Para el análisis de las muestras de precipitación de la VAG se recomiendan los parámetros químicos siguientes: pH, conductividad, sulfato, nitrato, cloro, amoníaco, sodio, potasio, magnesio y calcio. Los análisis de formiato y acetato se recomiendan en zonas donde puede haber elevadas concentraciones de ácidos orgánicos. En algunas zonas también pueden ser importantes las concentraciones de nitrito, fosfato y flúor, aunque actualmente la VAG no exige su análisis. En el cuadro 16.2 se indican los métodos analíticos preferidos.

La experiencia obtenida de redes regionales e intercomparaciones de laboratorio en el pasado indica que la medición del pH en la precipitación es difícil, debido principalmente a la baja fuerza iónica de las muestras. Además, las muestras pueden degradarse por la actividad biológica, así que deben permanecer refrigeradas hasta el momento del análisis, que se realiza a temperatura ambiente. La medición del pH debe efectuarse antes de que transcurran dos días desde la llegada de la muestra al laboratorio.

Se comercializan medidores de pH con distintas especificaciones y opciones. El medidor de pH debería tener ajustes de desvío lateral e inclinación, y ha de medir hasta $\pm 0,01$ unidades de pH. Suele ser preferible utilizar electrodos combinados que contengan tanto el electrodo de medición como el de referencia, ya que requieren una cantidad menor de la muestra, pero también puede emplearse un conjunto de dos electrodos. El electrodo de vidrio de medición es sensible a los iones de hidrógeno, y el electrodo de referencia puede ser de calomelano o de plata o cloruro de plata. Ahora se comercializan electrodos de baja fuerza iónica. También pueden utilizarse otros electrodos de referencia, siempre que tengan un potencial constante.

Cuadro 16.2. Parámetros químicos cuyo análisis se exige en el Programa de Química de la Precipitación de la VAG y métodos recomendados

<i>Analito</i>	<i>Situación</i>	<i>Métodos recomendados^a</i>
pH	Obligatorio	Electrodo de vidrio
Conductividad	Obligatorio	Celda de conductividad
Alcalinidad	Opcional	Titulación
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Obligatorio	IC
NH ₄ ⁺	Obligatorio	IC, AC
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Obligatorio	IC, ICP, AAS/AES
Ácidos orgánicos ^b	Opcional	IEC, IC
NO ₂ ⁻ , F ⁻	Opcional	IC
PO ₄ ³⁻	Opcional	IC, AC

Notas:

- a IC = cromatografía iónica; AC = colorimetría automatizada; ICP = espectrometría con plasma acoplado inductivamente; IEC = cromatografía de exclusión de iones; AAS = espectrometría de absorción atómica; AES = espectrometría de emisión atómica.
- b En zonas con elevadas concentraciones de ácidos orgánicos se recomienda analizar el formiato y el acetato.

Al seleccionar un electrodo, se ha de confirmar su capacidad para medir soluciones de baja fuerza iónica midiendo un material de referencia certificado. El período de respuesta debe ser menor que 1 minuto y no debería ser necesario añadir cloruro de potasio (KCl).

La conductividad de una solución es el valor recíproco de la resistencia específica y puede medirse directamente empleando un puente de conductividad equipado con una celda de medición. La conductividad varía según la temperatura de la solución y es proporcional a la concentración y a las especies de iones libres presentes en la solución. Dado que también depende del área de los electrodos y de la separación entre ellos, el conductímetro se debe calibrar para obtener la constante de la celda o ajustarlo. En la calibración se usa una solución de KCl de concentración y conductividad conocidas. La conductividad se mide y se expresa en unidades de microsiemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$), corregida a 25 °C. El rango de conductividad de las muestras de precipitación es de 5 a 1 000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. En caso de pequeños volúmenes de muestra, la alícuota utilizada para medir la conductividad también puede servir para determinar el pH. En ese caso, debería medirse primero la conductividad para evitar posibles errores debidos a la contaminación salina del electrodo de pH.

El equipo utilizado para medir la conductividad consta de lo siguiente:

- un conductímetro (con un rango de 0,1 a 1 000 $\mu\text{S cm}^{-1}$; o, mejor aún, de 0,01 a 1 000 $\mu\text{S cm}^{-1}$). La precisión debe ser como máximo del 0,5% del rango y la exactitud, del 1% del rango;
- una celda de conductividad (si se prevé que los valores de las muestras de precipitación sean muy bajos en su mayoría ($<20 \mu\text{S cm}^{-1}$) se han de usar celdas de conductividad especiales, con una constante baja);
- un termómetro (0 °C a 40 °C / 0,1 °C);
- un baño de agua a 25 °C;
- un recipiente de polietileno o de vidrio cuyo diámetro se corresponda al de la celda.

La cromatografía iónica se ha utilizado mucho en los últimos años para analizar los aniones y cationes principales de la precipitación, generalmente en combinación con la detección electroquímica.

El sulfato, el nitrato, el cloro y otros aniones de la precipitación se separan en una columna de intercambio iónico debido a las diferencias de afinidad con el material de intercambio. El material que se suele utilizar para la separación de aniones es un polímero recubierto de granos activos de amonio cuaternario. Tras la separación, los aniones pasan por un supresor que intercambia todos los cationes por iones de H^+ . En la actualidad, en lugar de columnas de intercambio catiónico de ácido fuerte, se usan supresores de micromembrana y autorregenerativos con regeneración química o electroquímica. Como resultado de la reacción de supresión, llegarán al detector de conductividad los ácidos correspondientes de los iones eludidos y del cloro, el nitrato y el sulfato. La menor conductividad básica y las mayores señales analíticas permiten ahora detectar los aniones también en el rango más bajo de microgramo por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Se comercializan varios tipos de intercambiadores de aniones con distintas propiedades. El tiempo correspondiente a un análisis y la calidad de la separación de señales individuales dependen del tipo de columna y del eluyente, así como de la concentración y la velocidad de flujo del eluyente.

Los aniones que tengan un tiempo de retención similar al de los aniones principales de la solución pueden causar interferencias. Por ejemplo, cuando hay NO_2^- presente, su elusión se produce justo después del Cl^- , lo que puede originar un pico asimétrico. Excepcionalmente, cuando la concentración de Cl^- es muy elevada respecto a la del NO_3^- , también puede influir en la determinación del NO_3^- . Debería consultarse el manual para ver cómo solucionan este problema los distintos programas de integración.

Si se maneja con cuidado, con una misma columna de separación de aniones pueden realizarse hasta varios miles de análisis. El método más eficaz para proteger la columna es utilizar una precolumna. Los fabricantes ofrecen información detallada al respecto en los manuales de las columnas.

El principio de medición de los cationes es el mismo que para la determinación de los aniones, con la excepción de que se emplean distintos materiales para la columna y que con frecuencia se omite la columna de supresión. El material que se suele usar para la separación de cationes es una resina de intercambio catiónico con grupos de superficie activa. Cuando se utilizan ciertos tipos de columnas, un detector de conductividad detecta los iones de sodio, amoníaco, potasio, calcio y magnesio sin cambiar el eluyente. En otros tipos, los cationes monovalentes (Na^+ , NH_4^+ , K^+) se detectan utilizando un eluyente, y los cationes divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}) con otro eluyente (por su superior afinidad con la resina).

Los cationes que tengan un tiempo de retención similar al de los cationes principales pueden causar interferencias. Por ejemplo, en muestras con elevadas concentraciones de Na^+ , el pico de NH_4^+ es asimétrico y provoca con frecuencia errores significativos. En ese caso, la medición con un eluyente más diluido podría mejorar la separación de los picos.

Los niveles de sodio, potasio, magnesio y calcio en la precipitación suelen analizarse con métodos de espectrometría atómica. Pueden emplearse métodos de llama (espectrometría de absorción atómica y espectrometría de emisión atómica) y de plasma (espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente). La cromatografía iónica no ofrece ventajas especiales para estos iones, en términos de sensibilidad, precisión ni exactitud, respecto a los métodos de espectrometría, aunque el análisis de todos los iones de una vez no es posible con los métodos de espectrometría de absorción atómica o espectrometría de emisión atómica de llama (métodos para un solo elemento).

Los iones de la solución de la muestra se transforman en átomos neutros en una llama de aire/acetileno. La luz de una lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodo se pasa a través de la llama. En el modo de espectrometría de absorción atómica, la absorción de la luz de los átomos en la llama se mide con un detector situado tras un monocromador en la longitud de onda apropiada. La absorción de la luz es proporcional a la concentración iónica de la muestra. En el modo de espectrometría de emisión atómica, se mide la luz emitida por los átomos excitados de la llama. La mayoría de los instrumentos comerciales pueden funcionar en ambos modos. La espectrometría de emisión atómica es el modo preferible para medir el sodio.

En la espectrometría de absorción atómica pueden producirse interferencias tanto químicas como por ionización. Esas interferencias están ocasionadas por otros iones de la muestra, que reducen el número de átomos neutros de la llama. La interferencia por ionización se evita añadiendo una cantidad relativamente elevada de un elemento fácilmente ionizable a las muestras y las soluciones de calibración. Para determinar el sodio y el potasio se añade cesio. A fin de eliminar las interferencias químicas del aluminio y el fosfato, puede añadirse lantano a las muestras y soluciones de calibración para el calcio y el magnesio.

Los ácidos fórmico y acético (HCOOH y CH_3COOH , respectivamente) son importantes componentes químicos de la precipitación tanto en regiones continentales como marinas. Los datos empíricos disponibles sugieren que ambos compuestos se originan principalmente de fuentes biogénicas naturales; tanto las emisiones directas (sobre los continentes) como las emisiones de compuestos precursores parecen ser importantes. La quema de biomasa y de combustibles fósiles también provoca la emisión a la atmósfera de ácidos carboxílicos o sus precursores.

Los ácidos carboxílicos en la precipitación son muy inestables y desaparecen rápidamente de muestras no conservadas. A fin de generar datos fiables, las muestras de precipitación deben recogerse diariamente o para cada episodio y conservarse de inmediato mediante la adición de un biocida, como el cloroformo (CHCl_3). Normalmente, alícuotas de 250 ml de la muestra (o menos, para episodios de poco volumen) se tratan con 0,5 ml de CHCl_3 . A continuación, las muestras se sellan perfectamente y se refrigeran hasta su análisis.

Las especies carboxílicas pueden analizarse bien mediante cromatografía iónica (con un eluyente diluido) o bien mediante cromatografía de exclusión de iones. No obstante, el acetato y el propionato típicamente se coeluyen en el análisis mediante cromatografía iónica, lo que hace imposible su resolución cuantitativa. El método de cromatografía de exclusión de iones muestra menos interferencias relacionadas con la coelución de especies, por lo que es preferible para el análisis de las muestras de precipitación.

Para el análisis por cromatografía de exclusión de iones, las muestras se añaden a un eluyente de ácido clorhídrico (HCl) que fluye a continuación a través de una columna de separación, una columna de supresión y un detector. La resina de la columna separadora separa los aniones por el principio de exclusión de Donnan; los aniones se retienen y se separan secuencialmente según sus valores de pK_a e interacciones van der Waals con la resina. Los aniones de ácidos más fuertes con menor pK_a , como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido nítrico (HNO_3) y el HCl, se excluyen efectivamente y se coeluyen en la primera parte del cromatograma; los de ácidos más débiles con mayor pK_a , como el HCOOH y el CH_3COOH , se eluyen en partes posteriores del cromatograma. La columna de supresión incorpora una resina de intercambio catiónico con plata añadida a los granos de intercambio; el H^+ se intercambia con la plata; la plata liberada reacciona posteriormente con el Cl^- en el eluyente para generar cloruro de plata (AgCl), que se precipita en la columna. Los analitos ácidos salen del supresor en una corriente de agua desionizada. La detección se realiza por conductividad.

16.6 AEROSOLES

Los aerosoles atmosféricos son importantes para una amplia gama de cuestiones, como el cambio climático mundial, la acidificación, la calidad del aire a escala regional y local, y la salud humana. El impacto de los aerosoles en el clima se debe a sus efectos radiativos directos y a sus efectos indirectos sobre las propiedades de las nubes. Entre los problemas regionales se cuentan sus posibles repercusiones para la salud y la mortalidad humanas, e impactos ambientales, como el deterioro de la visibilidad. Las fuentes principales de aerosoles son, entre otras, las emisiones urbanas e industriales, el humo procedente de la quema de biomasa, la formación secundaria a raíz de los precursores de aerosoles gaseosos, la sal marina y el polvo. Algunos de los problemas pendientes son determinar las fuentes naturales de aerosoles y la fracción orgánica.

En el cuadro 16.3 figura una lista de parámetros de aerosoles cuya medición se recomienda en el Programa de la VAG. En OMM (2003b) y OMM (2011c), actualmente en fase de revisión, se ofrecen directrices exhaustivas para la medición de aerosoles³.

16.6.1 Medición química de los aerosoles

En la actualidad, el método más habitual y económico para determinar la composición química de los aerosoles sigue siendo la recogida en filtros de los aerosoles presentes en el aire, seguida del análisis en laboratorio, pese a la presencia bien documentada de artefactos. Los artefactos están vinculados con gran frecuencia a la presencia de especies semivolátiles que se condensan al tomar la muestra (artefacto positivo) o se evaporan del filtro después de recoger la muestra (artefacto negativo). Se han propuesto varios métodos para limitar esos artefactos, pero ninguno es de aplicación satisfactoria para todas las sustancias químicas presentes en los aerosoles.

La configuración óptima para la caracterización de las propiedades químicas de los aerosoles estaría compuesta por un conjunto de separadores para eliminar las especies condensables presentes en la fase gaseosa (limitando así los artefactos positivos) y filtros en serie que recogen tanto las partículas como las especies condensables reemitidas desde el primer filtro (que tienen en cuenta los artefactos negativos). Se han desarrollado filtros en serie, que constan de filtros y medios de captación de diversos tipos colocados alternativamente en grupos, para recoger los aerosoles y captar selectivamente los gases y los productos de la volatilización de los aerosoles.

³ Consúltense las versiones más recientes en las publicaciones de la VAG (disponibles en: <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw-reports.html>).

Cuadro 16.3. Lista de variables detalladas de aerosoles cuya medición a largo plazo se recomienda en la red mundial

<i>Variable</i>	<i>Frecuencia de observación</i>
Espesor óptico del aerosol para diversas longitudes de onda	Continua
Concentración de masa en fracciones de dos tamaños (fina y gruesa)	Continua
Concentración de masa de los principales componentes químicos en fracciones de dos tamaños	Continua
Coefficiente de absorción de la luz para diversas longitudes de onda	Continua
Coefficiente de dispersión de la luz y de retrodifusión hemisférica para diversas longitudes de onda	Continua
Concentración del número de aerosoles	Continua
Distribución del tamaño del número de aerosoles	Continua
Concentración del número de núcleos de condensación de nubes para varios niveles de sobresaturación	Continua
Distribución vertical de la retrodifusión y la extinción de aerosoles	Continua
Composición química detallada por fracciones de tamaños	Intermitente
Dependencia de las variables de los aerosoles de la humedad relativa, especialmente la distribución del tamaño del número de aerosoles y el coeficiente de dispersión de la luz	Intermitente

Fuente: OMM (2011b)

En condiciones idóneas, la recogida de muestras de especies inorgánicas y carbonáceas se realiza con dos líneas de muestreo distintas, ya que se necesitan distintos tipos de separadores y filtros para analizar las especies de carbono elemental y carbono orgánico, y las especies inorgánicas. Podría emplearse una tercera línea para el muestreo y el análisis de la composición elemental de los aerosoles.

Resulta obvio que los métodos de limitación de artefactos pueden ser poco viables y son relativamente costosos. A los efectos de la VAG, teniendo en cuenta la lejanía y los recursos disponibles en diversos emplazamientos, el uso de separadores debería considerarse una mera recomendación, no un requisito imprescindible. No obstante, esto implica la existencia de artefactos de muestreo para cierto número de especies semivolátiles, en particular cuando las temperaturas del sistema de muestreo superan los 20 °C. Esa circunstancia debería especificarse cuando se notifican los datos al Centro Mundial de Datos sobre Aerosoles.

En el contexto de la VAG se aceptan líneas de muestreo de alto volumen y de bajo volumen. En aras de la sencillez, se sugiere emplear una técnica de diferenciación para separar las fracciones gruesas de las finas. Concretamente, debería usarse un filtro tras la entrada de diámetro aerodinámico de 10 μm . Debería usarse un filtro paralelo detrás de la entrada adecuada para la fracción fina (es decir, de diámetro aerodinámico de 2,5 μm a humedad relativa ambiente, o de 1,0 μm en aire seco). El segundo filtro ofrecerá resultados sobre la fracción fina, mientras que la diferencia entre ambos filtros será el resultado de la fracción gruesa. En el caso de muestras de gran volumen, el uso de muestreadores dicótomos es una alternativa interesante para diferenciar las fracciones fina y gruesa de aerosoles.

Los muestreadores de bajo volumen son de aplicación más sencilla que los de alto volumen. Para la medición rutinaria de aerosoles a largo plazo en las estaciones de la VAG, se recomendó la recogida en paralelo de hasta tres conjuntos de filtros de 47 mm de diámetro mediante muestreadores de bajo volumen. Si los recursos financieros son limitados, las prioridades para el

muestreo mediante filtros se indican a continuación: i) filtros de teflón para análisis gravimétricos e iónicos; ii) filtros de fibra de cuarzo para análisis de aerosoles carbonáceos; y iii) filtros de teflón para análisis elemental. Cada conjunto constaría, idóneamente, de dos filtros, uno para una masa total inferior a $10\ \mu\text{m}$ de diámetro y otro para la fracción fina. La separación se realizaría utilizando los filtros detrás de las entradas de cada tamaño. Los muestreadores de alto volumen suelen ser más costosos y con frecuencia no es viable utilizar más de un conjunto de muestreador en paralelo. Por ese motivo, se recomienda utilizar muestreadores de alto volumen con filtros de fibra de cuarzo tanto para análisis de especies inorgánicas como de carbono elemental y carbono orgánico. Cabe señalar que no se comercializan separadores para muestreadores de alto volumen.

No se ofrecen recomendaciones para determinar el tiempo de muestreo, ya que depende en gran medida del emplazamiento. En general, un tiempo de muestreo más breve (24 a 48 horas) ofrece información más fácil de usar en los modelos y debería ser preferible al muestreo de una semana, aunque sea discontinuo. Los filtros deberían retirarse del dispositivo de muestreo poco después de la recogida y almacenarse a una temperatura de entre $0\ ^\circ\text{C}$ y $5\ ^\circ\text{C}$ si el análisis no puede realizarse de inmediato. Deberían realizarse periódicamente análisis de muestras en blanco para controlar la contaminación. Preferiblemente, las muestras en blanco se preparan montando filtros en el muestreador con la bomba apagada. Se recomienda analizar una muestra en blanco cada 10 muestras.

Se recomienda encarecidamente medir una lista de sustancias químicas básicas de aerosoles en cada estación de aerosoles de la VAG: i) masa; ii) especies iónicas principales; iii) componentes carbonáceos, y iv) aerosoles de polvo.

La *concentración de masa de los aerosoles en la atmósfera* es claramente un parámetro fundamental en el programa de medición de la VAG. Se recomienda su medición gravimétrica en filtros de teflón. Se expresa en unidades de microgramo por metro cúbico ($\mu\text{g m}^{-3}$), donde el volumen se relaciona con la TPN. En OMM (2011c) figuran las directrices actualizadas para la medición de la concentración de masa mediante el análisis gravimétrico de filtros de teflón.

La microbalanza de elemento cónico oscilante se ha utilizado generalmente para la medición de la masa de los aerosoles. Este instrumento permite realizar mediciones continuas y ofrece datos con una elevada resolución temporal. La microbalanza de elemento cónico oscilante original tiene un ajuste de temperatura recomendado de $50\ ^\circ\text{C}$. Existen pruebas de que los componentes semivolátiles de los aerosoles se pierden de las mediciones de la microbalanza de elemento cónico oscilante a esa temperatura. La explicación más probable es que los aerosoles pierden los componentes orgánicos semivolátiles, los nitratos y el agua durante el muestreo. En modelos más nuevos de microbalanza de elemento cónico oscilante, la temperatura de funcionamiento se ha reducido a $30\ ^\circ\text{C}$ a fin de limitar la pérdida de componentes semivolátiles. Además, un cambio repentino en la humedad relativa ambiente puede generar lecturas negativas de masa en el instrumento. Se han realizado nuevas modificaciones para secar las partículas de aerosoles antes de la medición, lo que reduce el efecto de la humedad relativa ambiente.

También se ha comercializado un instrumento de otro tipo para medir la masa continua, el medidor β . Funciona con el principio de la atenuación de rayos β por una capa de aerosol. La fuente de rayos β suele ser la desintegración de ^{14}C o ^{85}Kr , y la atenuación puede calibrarse con una masa conocida. La toma de muestras puede hacerse con filtros simples o cintas de filtros, y el rayo β que pasa por el filtro se monitoriza continuamente. Los medidores β sufren las mismas dificultades inherentes que la microbalanza de elemento cónico oscilante en lo que respecta a la volatilización. Sin embargo, la comparación con los métodos gravimétricos suele producir resultados razonablemente equiparables. En OMM (2011c) pueden consultarse directrices actualizadas para la medición de la concentración de masa con atenuación beta (con el modelo BAM-1020 de Met One Instruments).

La *concentración de las principales especies inorgánicas* es uno de los datos básicos recomendados para las estaciones de la VAG. Las principales especies iónicas son sulfato, nitrato, cloro, sodio, amoníaco, potasio, magnesio y calcio. Esta selección se basa en el hecho de que los procedimientos analíticos de esas especies ya están bien establecidos. Aún más importante es que, en la mayoría de las condiciones atmosféricas, este grupo de iones constituye

previsiblemente la mayor parte de la masa de los aerosoles y las mediciones son, en este caso, una actividad importante para la reconstrucción másica del aerosol. Como ya se ha mencionado, la medición cuantitativa del nitrato con técnicas de filtro sigue siendo problemática y registra un nivel de incertidumbre elevado.

En el Programa de la VAG, se recomienda hacer los análisis mediante cromatografía iónica como enfoque más económico. Esta técnica tiene la ventaja de la especificidad química y un costo relativamente reducido por análisis, y ha madurado hasta el punto de que se conocen razonablemente bien las sensibilidades para cada especie iónica, el costo y el mantenimiento. Si se configura adecuadamente, permite analizar todas las especies iónicas recomendadas con la inyección de una sola muestra. Existen técnicas analíticas alternativas, pero su uso puede generar diferencias sistemáticas entre las estaciones de la VAG. Cada laboratorio tiene la responsabilidad de documentar la equivalencia de esas técnicas alternativas, como la espectrometría de absorción atómica o la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, con la cromatografía iónica, siempre que las utilicen. La calibración de los instrumentos de cromatografía iónica forma parte de los procedimientos operativos normalizados de todos los laboratorios y cada uno de ellos debe aplicar procedimientos de control de calidad que garanticen la exactitud de la calibración. Las recomendaciones para la VAG son similares a las indicadas en OMM (2004b) para la química de la precipitación. Además, los protocolos para la extracción de los filtros deberían documentarse bien.

Están apareciendo instrumentos para la medición continua y semicontinua del sulfato, el nitrato y el carbono orgánico en aerosoles. En particular, los avances en la espectrometría de masas de aerosoles han dado lugar al desarrollo de instrumentos que pueden utilizarse con fines de vigilancia, dado que ofrecen mediciones cuantitativas de la masa total y la distribución del tamaño de la composición química no refractaria en el rango de tamaño inferior a la micra. Por ejemplo, el instrumento detector de la especificación química de aerosoles (ACSM) es una versión sencilla de la espectrometría de masas de aerosoles que puede informar sobre la carga de masa por especie química y sobre el espectro de masa de los aerosoles con una resolución temporal de una hora. Todavía no existen procedimientos operativos normalizados para dicho instrumento ni otros instrumentos de la espectrometría de masas de aerosoles, pero está claro que el método es adecuado para la vigilancia a largo plazo y no cabe duda de que dará lugar a que se modifiquen los procedimientos de especificación química de los aerosoles en el futuro.

La *concentración de especies carbonáceas* (con fracciones tanto elementales como orgánicas) es otro de los datos básicos recomendados en las estaciones de la VAG. Estas especies siguen siendo las menos conocidas y más difíciles de caracterizar de los componentes químicos de los aerosoles. La masa de carbono total de los aerosoles se divide en tres fracciones: carbonatos inorgánicos, carbono orgánico y una tercera fracción que, en la documentación científica, recibe los ambiguos nombres de carbono elemental, carbono negro, hollín o carbono refractario, y cuya definición no es clara. Petzold y otros (2013) propusieron recomendaciones sobre el uso adecuado de la terminología para las especies relacionadas con el carbono negro a fin de aclarar los términos utilizados en la investigación sobre la atmósfera; recomiendan que el término "carbono negro" se utilice solamente en un sentido cualitativo y que, al notificar resultados cuantitativos, se utilicen términos relacionados con la técnica de medición. Según esta terminología, pueden emplearse métodos termo ópticos para derivar la fracción de carbono total y carbono orgánico y carbono elemental en los filtros de aerosoles atmosféricos. Si se utilizan métodos ópticos, el componente con capacidad de absorción de luz se denomina carbono negro equivalente, aunque el método óptico no es específico para el carbono.

En el Programa de la VAG se recomienda medir el carbono total, el carbono orgánico y el carbono elemental, sin tener en cuenta el componente de carbono inorgánico, de menor importancia relativa y mayor dificultad, ni la cuestión más complicada de la especificación del carbono orgánico. Se recomienda tomar la muestra de materiales carbonáceos de los aerosoles mediante filtros de cuarzo, precalentados a una temperatura de entre 350 °C y 400 °C durante 2 horas, y con la misma frecuencia de muestreo que los filtros de teflón. El filtro de cuarzo puede analizarse para determinar el carbono total mediante la técnica de evolución térmica. La concentración de masa del carbono total se obtiene por oxidación térmica del carbono, habitualmente a 750 °C en presencia de un catalizador, a dióxido de carbono medible. La detección del dióxido de carbono

tras la evolución se realiza de dos formas: bien mediante la reducción a metano en presencia de un catalizador, y a continuación empleando un detector de ionización de llama, o bien mediante detección directa con detectores de gases no dispersivos en el infrarrojo.

La medición de los componentes de carbono total (carbono orgánico y carbono elemental) es más difícil que la del carbono total (Schmid y otros, 2001). La diferenciación de las fracciones se realiza por volatilización/pirólisis a temperatura controlada, seguida de la oxidación con un catalizador a CO_2 y la detección mediante un analizadores de gases no dispersivos en el infrarrojo o bien, en algunos instrumentos, de una nueva reducción con catalizador del CO_2 a CH_4 y su detección final mediante un detector de ionización de llama. Se utilizan distintos programas de temperatura controlada. En la actualidad, la VAG recomienda el empleo de una de las tres técnicas termo ópticas: el protocolo IMPROVE (Vigilancia interinstitucional de los entornos visuales protegidos) (Chow y otros, 1993; Chow y otros, 2005), el protocolo del NIOSH (Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional) (Birch y Cary, 1996) y el protocolo de EUSAAR-2 (Superemplazamientos europeos para la investigación de los aerosoles atmosféricos) (Cavalli y otros, 2010). Los resultados de la determinación de carbono total obtenidos entre los protocolos IMPROVE, NIOSH y EUSAAR-2 son relativamente coincidentes, pero difieren en gran medida en la determinación del carbono elemental (Chow y otros, 2001). Dado que el carbono elemental constituye una fracción relativamente reducida del carbono total, la determinación del carbono orgánico mediante los tres protocolos también es comparable. Se acepta que los protocolos IMPROVE y EUSAAR-2 son los más adecuados para emplazamientos de fondo no urbanos, mientras que el del NIOSH se aplica a muestras de emplazamientos urbanos en la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Por tanto, el uso de IMPROVE o EUSAAR-2 puede ser preferible al NIOSH en estaciones mundiales remotas de la VAG. Los protocolos EUSAAR-2 e IMPROVE empleados para determinar el carbono elemental pueden ofrecer resultados diferentes, pero deberían utilizarse en preferencia respecto a técnicas alternativas. Si se utiliza un enfoque alternativo para las mediciones del carbono orgánico, se recomienda efectuar la determinación periódica del carbono orgánico mediante uno de los métodos termo ópticos, para que puedan compararse los resultados. Este es también el caso de las técnicas de espectrometría de masas de aerosoles antes de que exista protocolo normalizado bien establecido.

El uso de métodos ópticos para la estimación del carbono negro equivalente implica medir las variaciones en la transmisión óptica de un depósito de partículas en un filtro (absorción) y aplicar una eficiencia másica de absorción específica para el tipo de instrumento y para el emplazamiento a fin de derivar el carbono negro equivalente. La derivación de la concentración másica de carbono negro equivalente de las mediciones de absorción de luz se basa en dos hipótesis fundamentales: i) el carbono negro es la única especie responsable de la absorción de luz del aerosol, y ii) el carbono negro de la muestra tiene la misma eficiencia másica de absorción que los patrones utilizados en las calibraciones en laboratorio del instrumento de absorción. Estas hipótesis pueden evaluarse mediante la determinación experimental de la eficiencia másica de absorción, efectuando mediciones simultáneas de la absorción de luz y del carbono elemental, como se ha descrito anteriormente. En emplazamientos donde no se determinan habitualmente las concentraciones de carbono elemental en filtros de fibra de cuarzo, la recogida menos frecuente de los filtros puede servir para derivar valores de la eficiencia másica de absorción específicos para el emplazamiento y la temporada. Así, para las mediciones del carbono negro equivalente realizadas en la VAG, los valores derivados experimentalmente de la eficiencia másica de absorción en un emplazamiento son esenciales para estimar la concentración másica de carbono negro a raíz de las mediciones de absorción de luz.

El empleo de métodos de incandescencia, como el fotómetro de partículas individuales de hollín, o de técnicas de volatilidad, como el medidor de tamaño de partículas en función de su movilidad eléctrica, puede aportar información sobre el material refractario presente en el aerosol, pero su uso para las actividades de vigilancia en las estaciones de la VAG sigue siendo problemático, dado que no existen protocolos normalizados ni una intercomparación uniforme con las técnicas termo-ópticas.

Las muestras de *aerosoles de polvo* pueden recogerse con relativa facilidad sin los problemas planteados por los componentes de aerosoles más semivolátiles, como los orgánicos y el nitrato de amonio. Para las estaciones de la VAG, se recomienda emplear un enfoque de análisis de varios elementos a fin de determinar el componente de polvo mineral. Los filtros de teflón

deberían analizarse para determinar como mínimo cuatro de los elementos principales de la corteza, aluminio, silicio, hierro, titanio y escandio, y los elementos relacionados, sodio, magnesio, potasio y calcio. No se recomienda ninguna técnica analítica específica, ya que hay una buena selección de ellas, como la emisión de rayos X inducida por protones, el análisis por activación neutrónica instrumental, la fluorescencia de rayos X, la espectrometría de absorción atómica y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Esas técnicas suelen ser de alta sensibilidad para los elementos de la corteza, pero no todas detectan todos los elementos necesarios y, según la disponibilidad, tal vez sea necesario combinar dos o más.

16.6.2 Medición *in situ* de las propiedades radiativas de los aerosoles

Las siguientes propiedades radiativas de los aerosoles son necesarias para los estudios climáticos, todas ellas en múltiples longitudes de onda de todo el espectro visible:

- a) El coeficiente de extinción del aerosol (σ_{ep}) y sus dos componentes (dispersión y absorción).
- b) El espesor óptico del aerosol (δ , véase la sección 16.6.5), definido como la integral de la columna vertical del coeficiente de extinción del aerosol.
- c) El albedo de dispersión simple del aerosol (ω_o), definido como $\sigma_{sp}/(\sigma_{ap} + \sigma_{sp})$, describe las contribuciones relativas de la dispersión y la absorción al total de extinción. Los aerosoles estrictamente de dispersión (como el ácido sulfúrico) tienen valores de 1, mientras que los que absorción muy elevada (como el carbono negro) tienen valores en torno a 0,3.
- d) Los modelos de transferencia radiativa habitualmente requieren una de las dos propiedades integrales siguientes de la distribución angular de la luz dispersada (función de fase): el factor de asimetría (g) o la fracción de dispersión hacia el espacio (β). El factor de asimetría es la media del coseno ponderado de la función de fase, y su valor abarca desde -1 para la luz totalmente retrodispersada hasta $+1$ para luz de dispersión íntegramente frontal. La fracción de dispersión hacia el espacio expresa la fracción de luz solar que se dispersa en vertical (hacia el espacio), lo que depende del ángulo cenital solar así como de la distribución por tamaño y la composición química de las partículas. Puede calcularse a partir de la fracción de retrodispersión hemisférica (b).
- e) La eficiencia másica de dispersión para las especies i , (α_{si}), se utiliza en los modelos de transporte químico para evaluar los efectos radiativos de cada especie química pronosticados por el modelo. Con frecuencia se calcula como la pendiente de la línea de regresión lineal que relaciona el coeficiente de dispersión de luz del aerosol (σ_{sp}) con la concentración másica de las especies químicas (aunque se prefiere la regresión lineal múltiple, para tener en cuenta la covarianza de algunas especies químicas). Este parámetro se expresa en unidades de metro cuadrado por gramo.
- f) La eficiencia másica de absorción para las especies i , (α_{ai}), se utiliza en los modelos de transporte químico para evaluar los efectos radiativos de cada especie química pronosticados por el modelo. Con frecuencia se calcula como la pendiente de la línea de regresión lineal que relaciona el coeficiente de absorción de luz del aerosol (σ_{ap}) con la concentración másica de las especies químicas (aunque se prefiere la regresión lineal múltiple, para tener en cuenta la covarianza de algunas especies químicas). Este parámetro se expresa en unidades de metro cuadrado por gramo.
- g) La dependencia funcional de los componentes del coeficiente de extinción del aerosol (σ_{ep} , σ_{sp} , σ_{ap}) de la humedad relativa, $f(RH)$, expresada en múltiplos del valor a una baja humedad relativa de referencia (habitualmente $< 40\%$).

El coeficiente de dispersión de luz del aerosol se mide con un nefelímetro integrador. Los nefelímetros integradores se han venido utilizando en las estaciones de vigilancia de referencia desde que se instaló un instrumento de cuatro longitudes de onda en el Observatorio Mauna Loa de la NOAA, en 1974. En la actualidad, en la red mundial de la VAG hay en torno a cuatro docenas de emplazamientos que vigilan el σ_{sp} habitualmente en todo el mundo. Algunos

utilizan equipos de una sola longitud de onda, pero la mayoría miden el σ_{sp} en tres longitudes de onda. El nefelímetro integrador de longitudes de onda múltiples del fabricante TSI modelo 3563 funciona a longitudes de onda de 450, 550 y 700 nm y, como prestación añadida, puede medir el σ_{sp} en dos rangos angulares: dispersión total (7° a 170°) y retrodispersión hemisférica (90° a 170° , expresada como σ_{bsp}). El nefelímetro integrador Aurora 3000, fabricado por Ecotech, realiza mediciones comparables. Aunque no existen instrumentos que permitan determinar directamente g o β , puede emplearse la relación $b = \sigma_{bsp}/\sigma_{sp}$ para calcular cualquiera de los dos parámetros (en OMM (2011c) pueden consultarse directrices actualizadas para la medición). También se comercializan instrumentos más sencillos, menos costosos y de menor sensibilidad para una sola longitud de onda, que pueden aportar información útil sobre el coeficiente de dispersión de luz del aerosol en emplazamientos regionales donde las cargas de aerosoles permitan utilizar instrumentos menos sensibles.

En el mercado se ofrecen instrumentos capaces de determinar con alta resolución temporal el coeficiente de absorción de luz del aerosol, basados en la tasa de variación de la transmisión a través de un filtro de fibra a medida que las partículas se depositan en él. La calibración de estos métodos de filtro es difícil pero necesaria, ya que la relación entre la variación de la transmisión de la luz y el espesor óptico de absorción del aerosol en el filtro depende de numerosos factores, como el medio específico del filtro y las características de las partículas en materia de dispersión de la luz.

Un instrumento de uso habitual es el etalómetro. Al principio, este instrumento se calibraba en relación con una masa equivalente de carbono negro en lugar de con la propiedad fundamental que genera la respuesta instrumental: la absorción de luz del aerosol. Los primeros modelos de etalómetros tienen una respuesta en longitudes de onda muy amplia, en tanto que las versiones más recientes ofrecen mediciones de banda estrecha en múltiples longitudes de onda.

Otro instrumento de filtro existente en el mercado para determinar el σ_{ap} es el fotómetro de absorción en partículas de hollín que mide aerosoles en laboratorio con distintos albedos de dispersión sencilla, utilizando un patrón de calibración basado en la diferencia entre el σ_{ep} , medido con una celda de extinción de trayectoria larga, y el σ_{sp} , medido con un nefelímetro integrador. En OMM (2011c) se encontrarán directrices actualizadas para la medición con instrumentos que detectan las partículas de hollín.

Un último instrumento de filtro es el fotómetro de absorción multiangular, que utiliza una configuración óptica distinta del etalómetro y del fotómetro de absorción en partículas de hollín, y mide la reflectividad del filtro en dos ángulos diferentes, además de la transmisión del filtro. Las dos mediciones de la reflectividad permiten la corrección de los procesos de dispersión múltiple en los que se utilizan las partículas depositadas y la matriz de filtro. Este enfoque elimina la necesidad de un sistema de corrección basado en mediciones independientes del coeficiente de dispersión de luz del aerosol. El fotómetro de absorción multiangular funciona a una longitud de onda de 670 nm. En OMM (2011c) pueden consultarse directrices actualizadas para la medición con estos instrumentos.

Las mejoras recientes de un enfoque distinto para determinar el coeficiente de absorción de luz del aerosol, denominado espectroscopia fotoacústica, ofrecen una alternativa prometedora a los métodos de filtro. Pese a su menor sensibilidad, el método fotoacústico permite determinar el coeficiente de absorción de luz del aerosol mientras las partículas están suspendidas en el aire, lo que elimina los artefactos ocasionados por su depósito en el filtro. El método fotoacústico puede utilizarse en regiones donde los niveles de absorción de luz son moderadamente elevados y como patrón de calibración para los instrumentos de filtro.

16.6.3 Concentración del número y distribución por tamaño de las partículas

Los núcleos de condensación pueden detectarse tras la condensación del agua u otro vapor condensable (con frecuencia, un alcohol como el butanol) de una atmósfera sobresaturada en la partícula. La sobresaturación en contadores de núcleos de condensación, que también se denominan contadores de partículas de condensación, suele ser bastante elevada, en torno al 150%, lo que permite detectar partículas de tan solo unos nanómetros de diámetro.

Habitualmente se utilizan métodos ópticos para detectar las gotitas resultantes. Los primeros contadores se basaban en el conteo manual, bien *in situ* o bien en fotografía. El contador de Nolan-Pollak y sus derivados (como el contador de Gardner) se basan en la determinación de la extinción óptica de la nube resultante. En algunos contadores se utiliza la observación fotométrica de la luz dispersada por las gotitas. El método más satisfactorio consiste en el recuento individual de las partículas condensadas en un flujo continuo, que es el utilizado en los contadores de núcleos de condensación desarrollados a partir del diseño de Bricard y otros (Bricard y otros, 1976). Este procedimiento se emplea en la mayoría de los contadores de núcleos de condensación modernos existentes en el mercado y tiene la ventaja de permitir la determinación directa de las concentraciones de núcleos de condensación de hasta 10^5 cm^{-3} , aproximadamente (aunque los contadores más sencillos y de menor costo no suelen llegar a este límite).

Debido a la complejidad de la medición del número y la distribución por tamaño de las partículas, se recomienda realizarla únicamente en estaciones de la VAG que cuenten con programas de aerosoles muy desarrollados. Se dispone para ello de numerosos instrumentos en el mercado que utilizan una amplia gama de principios físicos con objeto de clasificar las partículas por tamaño. Algunos de los enfoques más conocidos utilizan la movilidad eléctrica de las partículas, el tamaño aerodinámico o la determinación óptica del tamaño por la dispersión de luz. Este último tipo incluye varios instrumentos relativamente pequeños y de bajo costo que utilizan diodos láser. Aunque cualquiera de estos enfoques de medición tiene potencial de aportar datos útiles al programa general de medición de aerosoles de la VAG, se supone que las estaciones que utilizan ese tipo de instrumentos tendrán un programa de aerosoles muy desarrollado que incluirá la documentación, la calibración y las medidas de control de calidad.

16.6.4 Núcleos de condensación de nube

Las mediciones de núcleos de condensación de nube se realizan para determinar la concentración y establecer la climatología de las partículas que tienen el potencial de producir gotitas de nube en sobresaturaciones típicas de las nubes naturales, es decir, menores del 1%, aproximadamente. Dada la complejidad de la medición, se recomienda realizarla en estaciones de la VAG que tengan programas de aerosoles muy desarrollados. Anteriormente, las mediciones de núcleos de condensación de nube del Programa de la VAG se realizaban predominantemente mediante cámaras estáticas de gradiente térmico, que son adecuadas para el muestreo a frecuencias relativamente bajas y la determinación del espectro de núcleos de condensación de nube (diferencial) a baja resolución. Los instrumentos que utilizan el flujo continuo ofrecen otro enfoque, utilizado en un instrumento comercial que se está desarrollando en un creciente número de estaciones de la VAG. Es preferible emplear métodos de medición que dispongan de períodos de crecimiento de las gotas comparables a las nubes reales.

16.6.5 Espesor óptico del aerosol

El espesor óptico del aerosol (EOA) se obtiene a partir de las observaciones de la transmisión espectral atmosférica. La irradiancia espectral solar I en una longitud de onda determinada se expresa de la siguiente forma:

$$I = I_0 \exp(-m\delta) \quad (16.3)$$

donde I_0 es la irradiancia extraterrestre (parte superior de la atmósfera) del sol, m es la masa de aire óptica y δ es el espesor óptico total. La masa de aire óptica equivale a 1 para una trayectoria vertical a través de la atmósfera y, en general, es proporcional a $1/\cos z$, donde z es el ángulo cenital del sol durante la observación. El espesor óptico total δ a una longitud de onda determinada consta de varios componentes, como la dispersión por moléculas gaseosas δ_R (dispersión de Rayleigh), la extinción por partículas de aerosol δ_A , la absorción de gases traza δ_G (ozono, dióxido de nitrógeno, etc.), y la posible contaminación de la nube. Así, el espesor óptico del aerosol se obtiene a partir del espesor óptico total restando las estimaciones obtenidas con modelos de los demás componentes $\delta_A = \delta - \delta_R - \delta_G$.

Puesto que el espesor óptico del aerosol es, básicamente, la diferencia entre dos números elevados, es sensible a pequeños errores de calibración y, en menor medida, a los métodos elegidos para realizar los modelos de los demás componentes. En las observaciones del espesor óptico del aerosol, debería mantenerse una incertidumbre de calibración trazable del 1,5%, correspondiente a una incertidumbre de 0,015 espesores ópticos en la unidad de masa de aire óptica (OMM, 2005).

En OMM (2003a) se han recomendado longitudes de onda y pasos de banda específicos para el espesor óptico del aerosol exentos en general de componentes de extinción variable (vapor de agua y NO_x) y una elevada extinción de ozono. La Red de referencia para la medición de radiaciones en superficie y la red del radiómetro de filtro de precisión de la VAG (una red de observaciones del espesor óptico del aerosol con radiómetros de filtro de precisión) están utilizando cuatro canales de espesor a 368, 412, 500 y 862 nm. Aunque otras redes han seleccionado diferentes longitudes de onda adecuadas a sus necesidades específicas (validación de sensores en satélite, elaboración de modelos), la mayoría de las redes suelen disponer de mediciones a 500 ± 3 nm y 865 ± 5 nm.

La medición de la irradiancia espectral solar se hace tradicionalmente con radiómetros dirigidos al sol (fotómetros solares) montados en un seguidor solar de doble eje, con una tasa de muestreo de una vez por minuto, a fin de que admita un control de calidad objetivo y algoritmos de filtrado de la nube. Es más difícil conseguir un control de calidad homogénea con fotómetros solares de mano.

Los radiómetros de filtro rotativos con una banda que proporciona sombra miden la irradiancia espectral mundial y difusa en varias bandas de longitud de onda. La irradiancia normal directa obtenida por la diferencia entre la radiación mundial y difusa, normalizada por el ángulo cenital solar, puede servir para recuperar el espesor óptico del aerosol al igual que con fotómetros solares.

Pueden emplearse instrumentos más avanzados, como los radiómetros de exploración del cielo, para inferir propiedades ópticas adicionales del aerosol en columna, como la distribución por tamaño, el albedo de dispersión simple o la función de fase, mediante complejos modelos de inversión matemática.

Varios fabricantes comercializan fotómetros solares y radiómetros con banda de sombra y de exploración del cielo. Las redes mundiales, como la Red robótica de aerosoles (AERONET), la red del radiómetro de filtro de precisión de la VAG o SKYNET ofrecen servicios centralizados de evaluación de datos y calibración⁴ para instrumentos normalizados (OMM, 2005).

16.6.6 Lidar de aerosoles de la Vigilancia de la Atmósfera Global

El principio básico del lidar es el siguiente: se transmite un impulso láser a la atmósfera, donde choca con moléculas gaseosas y partículas; una pequeña cantidad de esa energía es objeto de retrodispersión en la dirección del sistema receptor, habitualmente un telescopio, y se transfiere a un fotodetector que actúa como fotomultiplicador. La señal eléctrica resultante es proporcional a la potencia óptica recibida, que depende de la presencia, el alcance y la concentración de los elementos causantes de la dispersión y la absorción atmosférica en el volumen del haz de luz. Las técnicas de lidar pueden caracterizar los aerosoles atmosféricos por los valores de perfil vertical de los coeficientes de extinción y retrodispersión, relación de lidar, espesor óptico y propiedades microfísicas, como la forma, el índice de refracción y la distribución por tamaño, con una resolución temporal mínima de tan solo minutos y en escalas verticales mínimas de tan solo metros.

Las observaciones de lidar son mucho más potentes si se utilizan en redes coordinadas. Las redes de lidar son fundamentales para el estudio de los aerosoles a gran escala espacial y para la investigación de los fenómenos de transporte y modificación. Existen varias redes lidar de

⁴ Véanse más detalles en el sitio web del Centro mundial de investigación y calibración sobre espesor óptico (en <http://www.pmodwrc.ch/worcc/index.html>).

investigación que contribuyen con la VAG: la Red Asiática de Lidar para la de Observación del Polvo y Aerosoles (AD-NET), la Red Latinoamericana de Lidar (LALINET o ALINE), la Red de Lidar de la Comunidad de Estados Independientes (CIS-LINET), la Red Europea Lidar de Investigación sobre Aerosoles (EARLINET), la Red de Microimpulsos Lidar (MPLNET), la Red para la detección de cambios en la composición de la atmósfera (NDACC) y la Red de Lidar del Centro Científico y Tecnológico de Teledetección Cooperativa (CREST) de la NOAA. Estas redes se coordinan en el marco de la Red de observación de lidares de aerosoles de la VAG (GALION; OMM, 2008b).

Existen varias técnicas distintas de lidar, según el diseño específico del instrumento y, principalmente, el proceso específico de dispersión del láser en la atmósfera.

Lidar de retrodispersión elástica

Es el tipo más sencillo de lidar de aerosoles: la longitud de onda retrodispersada es idéntica a la transmitida, y la magnitud de la señal recibida en un rango determinado depende de la sección transversal de retrodispersión de los elementos causantes de la dispersión a lo largo del haz de la trayectoria hasta ese rango. Las longitudes de onda en el funcionamiento típico son de 355, 532 y 1 064 nm. El producto típico del lidar de retrodispersión es el perfil vertical del coeficiente de retrodispersión del aerosol obtenido para un valor hipotético de la relación de lidar, es decir, la relación entre la extinción y la retrodispersión, que se mantiene prácticamente constante durante todo el perfil y suele derivarse de una climatología existente obtenida con mediciones de un lidar Raman, que se describe a continuación. En este sentido, cabe subrayar que, sin una hipótesis a priori sobre la relación de lidar, este tipo de sistemas lidar no facilita datos cuantitativos de retrodispersión del aerosol.

Lidar de despolarización

Se trata de lidares de retrodispersión elástica equipados con canales para la detección de los dos componentes paralelos y de polarización cruzada de la radiación retrodispersada. De esa manera, se proporciona información cuantitativa sobre la forma de las partículas, lo que contribuye en gran medida a la clasificación de los tipos de aerosoles y a la identificación de nubes finas que contaminan los perfiles. Un canal de despolarización permite discriminar la ceniza volcánica y otras partículas de aerosoles. Habitualmente funcionan a longitudes de onda de 355 y 532 nm. Los sistemas lidar de despolarización necesitan una calibración exacta.

Lidar Raman

La técnica de lidar Raman mide la dispersión Raman inelástica de un gas específico. Habitualmente se utiliza la radiación retrodispersada Raman del nitrógeno (u oxígeno) molecular para recuperar el perfil vertical del coeficiente de extinción del aerosol que, una vez acoplado con la dispersión elástica recogida en la longitud de onda de la misma emisión, proporciona también el perfil vertical del coeficiente de retrodispersión del aerosol sin basarse en una relación de lidar hipotética. Las longitudes de onda típicas son 355 y 532 nm. La mayoría de los instrumentos lidar Raman existentes también están equipados con un canal de despolarización que facilita datos sobre la relación de despolarización lineal de las partículas. Se ha demostrado que las técnicas avanzadas lidar Raman de aerosol de múltiples longitudes de onda son las únicas capaces facilitar las propiedades microfísicas del aerosol resueltas en cuanto al rango. Es más, pueden diseñarse sistemas lidar Raman rotacionales para optimizar las mediciones de la extinción en condiciones diurnas.

Lidar de alta resolución espectral

La técnica lidar de alta resolución espectral proporciona mediciones calibradas del espesor óptico del aerosol, la extinción y la retrodispersión. Las mediciones se calculan a partir de las relaciones de la dispersión de partículas con la dispersión molecular medida. Con ello se logra una calibración absoluta y se elimina la sensibilidad de la calibración a la suciedad

o la precipitación en la ventana de salida. El estrecho campo de visión angular reduce la contaminación de fuentes espúreas, como contribuciones de dispersión múltiples. El pequeño campo de visión, unido a un ancho de banda óptica reducido, casi elimina el ruido originado por la luz solar dispersada, lo que mejora la relación entre la señal y el ruido también durante las operaciones diurnas.

Nefobasímetro

El nefobasímetro es básicamente un lidar de retrodispersión elástica que utiliza una fuente de diodo láser con emisión a longitudes de onda del infrarrojo (habitualmente 905 o 1 064 nm) con baja energía pero elevadas tasas de repetición (en unidades de microjulio de energía por impulso y de kilohercio para la repetición) y que detecta la radiación retrodispersada elástica de las nubes y la precipitación. Los nefobasímetros son dispositivos de teledetección activa en superficie, autónomos y preparados para su uso, diseñados para medir la altura de la base de las nubes y, potencialmente, las señales de retrodispersión por aerosoles. Aportan información cualitativa sobre la distribución vertical de los aerosoles. En general, los instrumentos más antiguos, que suelen ser menos potentes, ofrecen poca capacidad para detectar las capas de aerosoles en la atmósfera, mientras que los más modernos son bastante útiles para detectar la ceniza volcánica y el polvo, y hacer el seguimiento de los penachos de ceniza o polvo.

Todas estas tecnologías de lidar pueden aportar productos de datos adecuados para vigilar la distribución espacial y temporal de los aerosoles hasta la región de la troposfera superior o la estratosfera inferior y pueden caracterizarlos desde una perspectiva dinámica y microfísica. Su limitación principal está relacionada con la presencia de lluvia, niebla densa y nubes espesas (espesor óptico mayor que 2 o 3) que no permitan la vigilancia de la atmósfera por encima de la región de la base de las nubes. El rango de altitud de los instrumentos lidar está limitado en el mínimo por la altura de superposición (altitud en la cual el transmisor y el receptor se superponen plenamente) que suele ser de en torno a 250 a 500 m por encima del nivel del suelo, pero también podría alcanzar los 2 km sobre el suelo, según el diseño específico. El rango de altitud máxima depende en gran medida de la potencia del láser y del diseño óptico, pero puede ser de hasta 25 a 30 km para los sistemas de gran potencia. Es difícil dar estimaciones generales de la exactitud de los distintos productos lidar, porque dependen mucho de cada sistema y de las condiciones meteorológicas. En promedio, la incertidumbre de los coeficientes de extinción y retrodispersión es de aproximadamente el 20% (en el caso del lidar Raman o el lidar de alta resolución espectral). La recuperación de las propiedades microfísicas solamente es posible si los datos ópticos tienen una incertidumbre menor que el 20% al 30%.

Productos lidar de aerosoles (véanse más detalles en el cuadro 16.4):

- a) propiedades geométricas:
 - i) identificación de capas (superior, inferior y central de la masa);
- b) perfiles de propiedades ópticas:
 - i) parámetros ópticos extensivos: coeficiente de retrodispersión del aerosol (β_a), coeficiente de extinción del aerosol (α_a);
 - ii) parámetros ópticos intensivos: relación de lidar, relación de despolarización lineal de las partículas (δ_a), exponente Ångström relacionado con la retrodispersión (Å_p), exponente Ångström relacionado con la extinción (Å_α).
- c) propiedades ópticas en la capa identificada:
 - i) retrodispersión integrada, espesor óptico del aerosol;
 - ii) parámetros ópticos intensivos medios (relación de lidar, relación de despolarización lineal de las partículas, exponente Ångström relacionado con la retrodispersión, exponente Ångström relacionado con la extinción);

- d) clasificación de tipos de aerosoles;
- e) estimación de la concentración másica;
- f) recuperación de propiedades microfísicas.

Cuadro 16.4. Productos lidar relacionados con técnicas lidar en superficie específicas (nótese que (d) = solo diurno)

<i>Técnicas lidar en superficie</i>	<i>Propiedades geométricas</i>	β_a	α_a	<i>Relación de lidar^a</i>	<i>EOA</i>	\dot{A}_β	\dot{A}_α	<i>Tipo^b</i>	<i>Propiedades microfísicas</i>
Nefobasímetro ^c	✓	✓ ^d							
Nefobasímetro + fotómetro solar	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)				
Nefobasímetro + fotómetro solar + lidar de despolarización	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)			✓ (limitado)	
Lidar de retrodispersión, una longitud de onda $1-\lambda$	✓	✓							
Lidar de retrodispersión $1-\lambda$ + fotómetro solar	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)				
Lidar de retrodispersión $1-\lambda$ + fotómetro solar + lidar de despolarización	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)			✓(d) (limitado)	
Lidar de retrodispersión, varias longitudes de onda $(m-\lambda)^e$	✓	✓					✓		
Lidar de retrodispersión $m-\lambda^e$ + fotómetro solar	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)	✓(d) ^f	✓		✓(d) ^f
Lidar de retrodispersión $m-\lambda^e$ + fotómetro solar + lidar de despolarización	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)	✓(d) ^f	✓	✓	✓(d) ^f
Lidar Raman/lidar de alta resolución espectral $1-\lambda$	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g			✓ ^g (limitado)	
Lidar Raman/lidar de alta resolución espectral $1-\lambda$ + fotómetro solar	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓(d) ^f	✓ (d) _f	✓ (limitado)	✓(d) ^f
Lidar Raman/lidar de alta resolución espectral $1-\lambda$ + fotómetro solar + lidar de despolarización	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓(d) ^f	✓ (d) _f	✓	✓(d) ^f

<i>Técnicas lidar en superficie</i>	<i>Propiedades geométricas</i>	β_a	α_a	<i>Relación de lidar^a</i>	<i>EOA</i>	\dot{A}_p	\dot{A}_α	<i>Tipo^b</i>	<i>Propiedades microfísicas</i>
Lidar Raman m- λ^e	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓	✓ ^g	✓ ^g
Lidar Raman m- λ^e + fotómetro solar	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓	✓	✓ ^g
Lidar Raman m- λ^e + fotómetro solar + lidar de despolarización	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓	✓	✓ ^g

Notas:

- a De dos mediciones independientes.
- b Identificación de tipo de dispersión (partículas de aerosoles, gotitas de nubes, cristales de hielo, algunos datos sobre el tipo de aerosol).
- c Un nefobasímetro es un lidar de una sola longitud de onda y baja potencia, con una relación señal-ruido más baja.
- d Si se ha calibrado.
- e $m > 2$
- f Estimación únicamente.
- g La mayoría de los sistemas lidar Raman funcionan durante la noche. Existen algunos sistemas lidar Raman que funcionan las 24 horas y su funcionamiento se ha demostrado. No obstante, en la actualidad pocos sistemas utilizan canales Raman también durante el día; el lidar de alta resolución espectrales independiente de la hora.

16.7 RADIATIVIDAD NATURAL

La distribución mundial de los términos de fuente/sumidero de los radionucleidos naturales (^7Be , ^{10}Be , ^{210}Pb y ^{222}Rn) y de los radionucleidos antropógenos (^{85}Kr) es razonablemente bien conocida. El ^7Be y el ^{10}Be se producen por interacciones de rayo cósmico en la troposfera superior y la estratosfera inferior. El ^{222}Rn es exhalado de la superficie de la Tierra como resultado de la desintegración del uranio en el suelo. El ^{210}Pb se produce en la troposfera inferior por la desintegración del ^{222}Rn . La mayor parte del ^{85}Kr de la atmósfera es liberada durante el reprocesamiento de combustible nuclear. Los átomos de ^7Be , ^{10}Be y ^{210}Pb se adhieren a partículas de aerosol de tamaño inferior a la micra, por lo que actúan como trazadores transportados por el aerosol en la atmósfera. El ^{222}Rn y el ^{85}Kr , que son química y físicamente inertes, actúan como gases nobles en la atmósfera.

La medición de radionucleidos no es prioritaria en el Programa de la VAG. En OMM (2001) y OMM (2004a) pueden consultarse algunas recomendaciones generales.

ANEXO. INSTALACIONES CENTRALES DE LA VIGILANCIA DE LA ATMÓSFERA GLOBAL

Lista de instalaciones centrales de la VAG e instituciones anfitrionas a septiembre de 2013; las instalaciones centrales mundiales han asumido responsabilidades mundiales, a menos que se indique otra cosa.

Variable	Centro de garantía de calidad/actividad científica	Laboratorio central de calibración (aloja el patrón primario)	Centro Mundial de Calibración	Centro Regional de Calibración	Centro Mundial de Datos
CO ₂	JMA (A/O) ^a	NOAA-ESRL	NOAA-ESRL (itinerante) Empa (auditoría)		JMA
Isótopos de carbono		MPI-BGC			JMA
CH ₄	Empa (Am, E/A) ^a JMA (A/O) ^a	NOAA-ESRL	Empa (Am, E/A) ^a JMA (A/O) ^a		JMA
N ₂ O	UBA	NOAA-ESRL	IMK-IFU		JMA
CFC, HCFC, HFC					JMA
SF ₆		NOAA-ESRL	KMA		JMA
H ₂		MPI-BGC			JMA
Ozono total	JMA (A/O) ^a	NOAA-ESRL ^b , EC ^c	NOAA-ESRL ^b , EC ^c	BoM ^b , NOAA-ESRL ^b , IZO ^c , JMA ^b , MOHp ^b , MGO ^d , OCBA ^b , SAWS ^b , SOO-HK ^b	EC ^f , DLR ^g
Ozonosondas	IEK-8	IEK-8	IEK-8		EC
Ozono en superficie	Empa	NIST	Empa	OCBA	JMA
Química de la precipitación	NOAA-ARL	ISWS	ISWS		NOAA-ARL
CO	Empa	NOAA-ESRL	Empa		JMA
Compuestos orgánicos volátiles	UBA	NPL, NIST	IMK-IFU		JMA
SO ₂					JMA
NO _x	UBA		IEK-8 (NO _x)		JMA
Aerosoles	UBA (propiedades físicas)		TROPOS (propiedades físicas)		NILU ^f , DLR ^g
Espesor óptico		PMOD/WRC ^e	PMOD/WRC		NILU

<i>Variable</i>	<i>Centro de garantía de calidad/actividad científica</i>	<i>Laboratorio central de calibración (aloja el patrón primario)</i>	<i>Centro Mundial de Calibración</i>	<i>Centro Regional de Calibración</i>	<i>Centro Mundial de Datos</i>
Radiación UV			PMOD/WRC	NOAA-ESRL (Am) ^a , EUVC/PMOD (E) ^a	EC
Radiación solar		PMOD/WRC	PMOD/WRC		MGO

Notas:

a Am = Américas; E/A = Europa y África; A/O = Asia y el suroeste del Pacífico

b Dobson

c Brewer

d Instrumentos de filtro

e Radiómetros de filtro de precisión

f De superficie

g Espacial

Instituciones anfitrionas

BoM	Oficina de Meteorología, Melbourne (Australia)
BSRN	Red de referencia para la medición de radiaciones en superficie, Instituto Federal de Tecnología (ETH), Zúrich (Suiza)
DLR	Centro Aeroespacial de Alemania, Oberpfaffenhofen, Wessling (Alemania)
EC	Ministerio del Medio Ambiente de Canadá, Toronto (Canadá)
Empa	Laboratorio Federal para la Prueba e Investigación de Materiales, Dübendorf (Suiza)
EUVC	Centro europeo de calibración de instrumentos de ultravioleta (véase PMOD/WRC)
IEK-8	Instituto de Energía e Investigación Climática: Troposfera (IEK-8), Centro de Investigación Jülich S.R.L, Jülich (Alemania)
TROPOS	Instituto de Estudio de la Troposfera, Leipzig (Alemania)
IMK-IFU	Instituto de Tecnología de Karlsruhe (KIT), Instituto de Investigación Meteorológica y Climática – Investigación sobre el Medio Ambiente Atmosférico, Garmisch-Partenkirchen (Alemania)
ISWS	División de Estudio de los Recursos Hídricos del Estado de Illinois, Champaign, Illinois (Estados Unidos de América)
IZO	Observatorio de Izaña, Tenerife (España)
JMA	Servicio Meteorológico de Japón, Tokio (Japón)
KMA	Administración Meteorológica de Corea, Seúl (República de Corea)
MGO	Observatorio Geofísico Principal A. I. Voeikov, Servicio Federal Ruso de Hidrometeorología y Vigilancia del Medio Ambiente, San Petersburgo (Federación de Rusia)
MPI-BGC	Instituto Max Planck de Biogeoquímica, Jena (Alemania)
MOHp	Observatorio Meteorológico de Hohenpeissenberg, Hohenpeissenberg (Alemania)
NOAA-ARL	Administración Nacional del Océano y de la Atmósfera, Laboratorio de Recursos Atmosféricos, Silver Spring, Maryland (Estados Unidos de América)
NOAA-ESRL	Administración Nacional del Océano y de la Atmósfera, Laboratorio de Investigación del Sistema Terrestre, División de Vigilancia Mundial, Boulder, Colorado (Estados Unidos de América)
NILU	Instituto Noruego para la Investigación Atmosférica, Kjeller (Noruega)
NIST	Instituto Nacional de Normas y Tecnologías, Gaithersburg, Maryland (Estados Unidos de América)
NPL	Laboratorio Nacional de Física, Teddington, Middlesex (Reino Unido)
OCBA	Observatorio Central de Buenos Aires (Argentina)
PMOD/WRC	Observatorio Físico-meteorológico de Davos/Centro Radiométrico Mundial, Davos (Suiza)

SAWS	Servicio Meteorológico de Sudáfrica, Pretoria (Sudáfrica)
SOO-HK	Observatorio de la Radiación Solar y del Ozono, Hradec Kralove (República Checa)
UBA	Organismo de Protección Ambiental de Alemania, Berlín (Alemania)

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

- Birch, M. E. y R. A. Cary, 1996: "Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust", en *Aerosol Science and Technology*, vol. 25, págs. 221 a 241.
- Bricard, J., P. Delattre, G. Madelaine y M. Pourprix, 1976: "Detection of ultra-fine particles by means of a continuous flux condensation nuclei counter", en *Fine Particles* (B. Y. H. Liu, ed.). Academic Press, Nueva York.
- Cavalli, F., M. Viana, K. E. Yttri, J. Genberg y J.-P. Putaud, 2010: "Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol", en *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 3, págs. 79 a 89.
- Chow, J. C., J. G. Watson, L.-W. A. Chen, G. Paredes-Miranda, M.-C. O. Chang, D. Trimble, K. K. Fung, H. Zhang y J. Zhen Yu, 2005: "Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis", en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, págs. 2961 a 2972.
- Chow, J. C., J. G. Watson, D. Crow, D. H. Lowenthal y T. Merrifield, 2001: "Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements", en *Aerosol Science and Technology*, vol. 34, págs. 23 a 34.
- Chow, J. C., J. G. Watson, L. C. Pritchett, W. R. Pierson, C. A. Frazier y R. G. Purcell, 1993: "The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation, and applications in U.S. air quality studies", en *Atmospheric Environment*, vol. 27A, núm. 8, págs. 1185 a 1201.
- Coplen, T. B., W. A. Brand, M. Gehre, M. Gröning, H. A. J. Meijer, B. Toman y R. M. Verkouteren, 2006: "New Guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ Measurements", en *Analytical Chemistry*, vol. 78, núm. 7, págs. 2439 a 2441.
- Götz, F. W. P., A. R. Meetham y G. M. B. Dobson, 1934: "The vertical distribution of ozone in the atmosphere", en *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. A145, núm. 855, págs. 416 a 446.
- Grant, A., C. S. Witham, P. G. Simmonds, A. J. Manning y S. O'Doherty, 2010: "A 15 year record of high-frequency, in situ measurements of hydrogen at Mace Head, Ireland", en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, págs. 1203 a 1214 (disponible en <http://www.atmos-chem-phys.net/10/1203/2010/acp-10-1203-2010.pdf>).
- Heath, D. F., A. J. Krueger y H. Park, 1978: "The solar backscatter ultraviolet (SBUV) and total ozone mapping spectrometer (TOMS) experiment", en *The NIMBUS-7 User's Guide* (C.R. Madrid, ed.). Centro de Vuelos Espaciales Goddard de la NASA, Greenbelt, Maryland.
- Herndon, S. C., M. S. Zahniser, D. D. Nelson Jr., J. Shorter, J. B. McManus, R. Jiménez, C. Warneke y J. A. de Gouw, 2007: "Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer", en *Journal of Geophysical Research*, vol. 112, núm. D10S03.
- Jaroslawski, J., 2013: "Improvement of the Umkehr ozone profile by the neural network method: analysis of the Belsk (51.80°N, 20.80°E) Umkehr data", en *International Journal of Remote Sensing*, vol. 34, núm. 15, págs. 5541 a 5550.
- Mateer, C. L. y J. J. DeLuisi, 1992: "A new Umkehr inversion algorithm", en *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, vol. 54, núm. 5, págs. 537 a 556.
- Mateer, C. L. y H. U. Dütsch, 1964: *Uniform Evaluation of Umkehr Observations from the World Ozone Network, Part I – Proposed Standard Evaluation Technique*. Centro Nacional de Investigaciones Atmosféricas, Boulder, Colorado.
- Organización Internacional de Normalización/Comisión Electrotécnica Internacional, 2008: *Uncertainty of Measurement – Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISO/IEC Guide 98-3:2008, Incl. Suppl. 1:2008/Cor 1:2009, Suppl. 1:2008, Suppl. 2:2011. Ginebra. (Equivalente a: Comité Conjunto para las Guías en Metrología, 2008: *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, JCGM 100:2008, corregido en 2010).
- Organización Meteorológica Mundial, 2001: *Global Atmosphere Watch Measurements Guide*. Global Atmosphere Watch Report No. 143 (WMO/TD-No. 1073). Ginebra.
- , 2003a: *Quality Assurance in Monitoring Solar Ultraviolet Radiation: the State of the Art* (A.R. Webb). Global Atmosphere Watch Report No. 146 (WMO/TD-No. 1180). Ginebra.
- , 2003b: *WMO/GAW Aerosol Measurement Procedures: Guidelines and Recommendations*. Global Atmosphere Watch Report No. 153 (WMO/TD-No. 1178). Ginebra.
- , 2004a: *1st International Expert Meeting on Sources and Measurements of Natural Radionuclides Applied to Climate and Air Quality Studies* (Gif sur Yvette, France, 3–5 June 2003). Global Atmosphere Watch Report No. 155 (WMO/TD-No. 1201). Ginebra.
- , 2004b: *Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme (Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures)* (M.A. Allan, ed.). Global Atmosphere Watch Report No. 160 (WMO/TD-No. 1251). Ginebra.

- , 2005: *WMO/GAW Experts Workshop on a Global Surface-based Network for Long Term Observations of Column Aerosol Optical Properties* (U. Baltensperger, L. Barrie and C. Wehrli, eds.) (Davos, Switzerland, 8–10 March 2004). Global Atmosphere Watch Report No. 162 (WMO/TD-No. 1287). Ginebra.
- , 2006: *13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques* (J.B. Miller, ed.) (Boulder, Colorado, USA, 19–22 September 2005). Global Atmosphere Watch Report No. 168 (WMO/TD-No. 1359). Ginebra.
- , 2007a: *A WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-Term Measurements of Volatile Organic Compounds (VOCs)* (Geneva, Switzerland, 30 January to 1 February 2006). Global Atmosphere Watch Report No. 171 (WMO/TD-No. 1373). Ginebra.
- , 2007b: *WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan: 2008–2015*. Global Atmosphere Watch Report No. 172 (WMO/TD-No. 1384). Ginebra.
- , 2008a: *The Tenth Biennial WMO Consultation on Brewer Ozone and UV Spectrophotometer Operation, Calibration and Data Reporting* (C.T. McElroy and E.W. Hare, eds.) (Northwich, United Kingdom, 4–8 June 2007). Global Atmosphere Watch Report No. 176 (WMO/TD-No. 1420). Ginebra.
- , 2008b: *Plan for the Implementation of the GAW Aerosol Lidar Observation Network GALION* (J. Bösenberg and R. Hoff) (Hamburg, Germany, 27–29 March 2007). Global Atmosphere Watch Report No. 178 (WMO/TD-No. 1443). Ginebra.
- , 2008c: *Operations Handbook – Ozone Observations with a Dobson Spectrophotometer* (R.D. Evans, rev.). Global Atmosphere Watch Report No. 183 (WMO/TD-No. 1469). Ginebra.
- , 2009a: *Guidelines for the Measurement of Methane and Nitrous Oxide and their Quality Assurance*. Global Atmosphere Watch Report No. 185 (WMO/TD-No. 1478). Ginebra.
- , 2010: *Guidelines for the Measurement of Atmospheric Carbon Monoxide*. Global Atmosphere Watch Report No. 192 (WMO/TD-No. 1551). Ginebra.
- , 2011a: *WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-term Measurements of Nitrogen Oxides and Recommendations for GAW Nitrogen Oxides Network* (S. Penkett, S. Gilge, C. Plass-Duelmer and I. Galbally) (Hohenpeissenberg, Germany, 8–9 October 2009). Global Atmosphere Watch Report No. 195 (WMO/TD-No. 1570). Ginebra.
- , 2011b: *Addendum for the Period 2012–2015 to the WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan 2008–2015* (J. Klausen, ed.). Informe N° 197 del Programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global. Ginebra.
- , 2011c: *WMO/GAW Standard Operating Procedures for In-situ Measurements of Aerosol Mass Concentration, Light Scattering and Light Absorption* (J.A. Ogren, ed.). Informe N° 200 del Programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global. Ginebra.
- , 2012a: *Standard Operating Procedures (SOPs) for Air Sampling in Stainless Steel Canisters for Non-Methane Hydrocarbons Analysis* (R. Steinbrecher y E. Weiß). Informe N° 204 del Programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global. Ginebra.
- , 2012b: *16th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (GGMT-2011)* (G. Brailsford, ed.) (Wellington, Nueva Zelanda, 25 a 28 de octubre de 2011). Informe N° 206 del Programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global. Ginebra.
- , 2013: *Guidelines for Continuous Measurements of Ozone in the Troposphere* (I.E. Galbally and M.G. Schultz). Global Atmosphere Watch Report No. 209 (WMO-No. 1110). Ginebra.
- , 2014: *Quality Assurance and Quality Control for Ozonesonde Measurements in GAW* (H.G.J. Smit y ASOPOS Panel). Informe N° 201 del Programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global. Ginebra.
- Petropavlovskikh, I., P. K. Bhartia y J. DeLuisi, 2005: “New Umkehr ozone profile retrieval algorithm optimized for climatological studies”, en *Geophysical Research Letters*, vol. 32, núm. L16808.
- Petzold, A., J. A. Ogren, M. Fiebig, P. Laj, S.-M. Li, U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, C. Wehrli, A. Wiedensohler y X.-Y. Zhang, 2013: “Recommendations for reporting ‘black carbon’ measurements”, en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, págs. 8365 a 8379.
- Programa de cooperación para la vigilancia y la evaluación del transporte de contaminantes atmosféricos a larga distancia en Europa, 2014: *EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis*. Instituto Noruego para la Investigación Atmosférica, Kjeller (disponible en <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>).
- Ramanathan, K. R. y J. V. Dave, 1957: “The calculation of the vertical distribution of ozone by the Götz Umkehr Effect (method B)”, en *Annals of the International Geophysical Year*, vol. V, núm. 1, págs. 23 a 45.
- Schmid, H., L. Laskus, H. J. Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H. M. ten Brink, K. P. Giesen, R. Hitzenberger, C. Hueglin, W.

- Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J.-P. Putaud, D. Toom-Sauntry y H. Puxbaum, 2001: "Results of the 'carbon conference' international aerosol carbon round robin test stage I", en *Atmospheric Environment*, vol. 35, núm. 12, págs. 2111 a 2121.
- Sofieva, V. F., N. Rahpoe, J. Tamminen, E. Kyrölä, N. Kalakoski, M. Weber, A. Laeng, T. von Clarmann, G. Stiller, S. Lossow, D. Degenstein, A. Bourassa, C. Adams, C. Roth, N. Lloyd, P. Bernath, R. J. Hargreaves, J. Urban, D. Murtagh, A. Hauchecorne, M. van Roozendaal, N. Kalb y C. Zehner, 2013: "Harmonized dataset of ozone profiles from satellite limb and occultation measurements", en *Earth System Science Data Discussions*, vol. 6, págs. 189 a 222.
- Tegtmeier, S., M. I. Hegglin, J. Anderson, A. Bourassa, S. Brohede, D. Degenstein, L. Froidevaux, R. Fuller, B. Funke, J. Gille, A. Jones, Y. Kasai, K. Krüger, E. Kyrölä, G. Lingenfelter, J. Lumpe, B. Nardi, J. Neu, D. Pendlebury, E. Remsberg, A. Rozanov, L. Smith, M. Toohey, J. Urban, T. von Clarmann, K. A. Walker y R. Wang, 2013: "SPARC Data Initiative: A comparison of ozone climatologies from international limb satellite sounders", en *Journal of Geophysical Research*, vol. 118, págs. 12229 a 12247.
- Tuzson, B., K. Zeyer, M. Steinbacher, J. B. McManus, D. D. Nelson, M. S. Zahniser y L. Emmenegger, 2013: "Selective measurements of NO, NO₂ and NO_y in the free troposphere using quantum cascade laser spectroscopy", en *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 6, págs. 927 a 936.
- Van der A, R. J., M. A. F. Allaart y H. J. Eskes, 2010: "Multi sensor reanalysis of total ozone", en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, págs. 11277 a 11294.
- Warneke, C., P. Veres, J. S. Holloway, J. Stutz, C. Tsai, S. Alvarez, B. Rappenglueck, F. C. Fehsenfeld, M. Graus, J. B. Gilman y J. A. de Gouw, 2011: "Airborne formaldehyde measurements using PTR-MS: calibration, humidity dependence, inter-comparison and initial results", en *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 4, págs. 2345 a 2358.
- Watson, J. G., J. C. Chow, L.-W. A. Chen y N. H. Frank, 2009: "Methods to assess carbonaceous aerosol sampling artifacts for IMPROVE and other long-term networks", en *Journal of the Air and Waste Management Association*, vol. 59, núm. 8, págs. 898 a 911.
- Wisthaler, A., E. C. Apel, J. Bossmeyer, A. Hansel, W. Junkermann, R. Koppmann, R. Meier, K. Müller, S. J. Solomon, R. Steinbrecher, R. Tillmann y T. Brauers, 2008: "Technical note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR", en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, págs. 2189 a 2200.
-