



**Ministerio de Medio Ambiente**  
**Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología**

**AUDITORÍAS DEL SISTEMA DE  
OZONO SUPERFICIAL EN LAS  
ESTACIONES SCO<sub>3</sub>P DE PILAR, LA  
QUIACA Y ASUNCIÓN Y LA  
ESTACIÓN VAM DE USHUAIA**

**NOTA TÉCNICA nº 1**

---

**SYSTEM AND PERFORMANCE  
AUDIT FOR SURFACE OZONE AT  
PILAR, LA QUIACA AND  
ASUNCIÓN SCO<sub>3</sub>P STATIONS AND  
USHUAIA GAW STATION**

**TECHNICAL NOTE no 1**

R° - 15.476

CB 1014824

Sig.: M10.534-20-60



**Ministerio de Medio Ambiente**  
Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología

**INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGÍA**  
**Centro Meteorológico Territorial de Canarias Occidental**  
**Servicio de Proyectos Especiales e Investigación (Obs. Especial de Izaña)**  
**Nota Técnica N° 1**  
**Grupo de Ozono y Ultravioleta (Ref. GOU-1)**

**AUDITORÍAS DEL SISTEMA DE OZONO**  
**SUPERFICIAL EN LAS ESTACIONES SCO<sub>3</sub>P DE**  
**PILAR, LA QUIACA Y ASUNCIÓN Y LA ESTACIÓN**  
**VAM DE USHUAIA**  
(Informe técnico enviado a la Organización Meteorológica Mundial)

**Juan Manuel Sancho**  
**Emilio Cuevas**  
Santa Cruz de Tenerife, 2 de Junio de 1998

---

**INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGÍA**  
**Centro Meteorológico Territorial de Canarias Occidental**  
**Special Projects and Research Service (Izaña Observatory)**  
**Technical Note No 1**  
**Ozone and Ultraviolet Group (Ref. GOU-1)**

**SYSTEM AND PERFORMANCE AUDIT FOR SURFACE**  
**OZONE AT PILAR, LA QUIACA AND ASUNCIÓN**  
**SCO<sub>3</sub>P STATIONS AND USHUAIA GAW STATION**

**Juan Manuel Sancho**  
**Emilio Cuevas**



21 SEP 1998

## 1. INTRODUCCIÓN

En el marco del proyecto SCO<sub>3</sub>P (Southern Cone Ozone Project), dirigido y coordinado por el Dr. Rumen Bojkov (OMM), y con el fin de establecer un programa de control de calidad de las medidas de Ozono Superficial que se llevan a cabo en las distintas estaciones que forman parte dicho proyecto, el Observatorio de Vigilancia Atmosférica Mundial (VAM) de Izaña fue designado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) para llevar a cabo auditorías anuales del sistema completo de medida de Ozono Superficial en cada una de estas estaciones. Para este fin, la OMM cedió un calibrador estándar de referencia de ozono superficial TECO-49C-PS que fue calibrado frente al estándar NIST SRP-12.

En esta primera campaña de auditorías que tuvo lugar durante el mes de Junio de 1997 se visitaron las estaciones argentinas de Ushuaia, Pilar y La Quiaca, y Asunción en Paraguay.

Los objetivos de estas auditorías son los siguientes:

1. La revisión de la calidad de los datos de Ozono Superficial llevando a cabo comparaciones con el Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49-C PS transportado a cada estación para este fin.
2. La inspección del proceso completo de medida de Ozono Superficial, comenzando por el sistema de toma de aire, los chequeos periódicos del analizador, el sistema de adquisición de datos, los criterios de depuración, el software para el proceso de los datos, la competencia y preparación de los operadores, etc.
3. Aportar recomendaciones a los operadores de las diferentes estaciones sobre las modificaciones necesarias, tanto en la instalación del sistema de medida, como en la metodología de trabajo, con el fin de mejorar la calidad de los datos obtenidos.

Las comparaciones de cada analizador con el Calibrador Estándar Primario (TECO 49-C PS) se realizaron de acuerdo con el "Procedimiento Estándar de Operación para la inspección de analizadores de Ozono en estaciones OMM-VAM regionales y mundiales" (WMO-GAW, Report No.

## 1. INTRODUCTION

Within the framework of Southern Cone Ozone Project (SCO<sub>3</sub>P), directed and coordinated by Dr. Rumen Bojkov (WMO), and in order to establish a quality assurance programme for surface ozone measurements at the stations involved in this project, Izaña GAW Station was designated by the World Meteorological Organization (WMO) to perform yearly system and performance audits. These audits consist of checking the surface ozone measurement technique on the whole, for each inspected station. For this purpose, WMO provided Izaña GAW Station with a Transfer Standard surface ozone calibrator TECO-49C-PS, which was calibrated against the NIST SRP#12 instrument.

During this first audit campaign, which took place in June 1997, Argentineans stations at Ushuaia, Pilar and La Quiaca as well as the Paraguayan station of Asuncion, were inspected.

The goals of these audits are the following:

1. To check the surface ozone data quality performing several intercomparisons with the Transfer Standard Calibrator TECO-49C, transported to each station for this purpose.
2. To check the measure technique for surface ozone on the whole: air inlet system, data handling and periodic maintenance checks, data acquisition system, depuration criteria, processing data software, operators competence, etc.
3. To give operators suggestions and advises about the necessary modifications in measurement technique and data handling in order to improve ozone data quality.

Intercomparisons of the analyzers against the Transfer Standard Calibrator TECO 49-C PS were performed according to the "Standard Operating Procedure (SOP) for performance auditing ozone analyzers at global and regional WMO-GAW sites" (WMO-GAW, Report No.97; Mc.Elroy, 1979). The

97; McElroy, 1979). Los criterios de confianza utilizados para evaluar la calidad de los datos obtenidos por cada analizador son los utilizados por el EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research), actual Centro Mundial de Calibración de Ozono Superficial para Europa y Africa (Buchmann, 1996; Herzog et al., 1996). Estos criterios están basados en el WMO-GAW, Report No. 97 y están descritos por Hofer et al. (1996).

Las auditorías del sistema de ozono superficial en las diferentes estaciones y las comparaciones de los analizadores de ozono con el Calibrador Estandar Primario (TECO 49-C PS #56085) fueron realizadas por Juan-Manuel Sancho, responsable del ozono troposférico en el Grupo de Ozono y Ultravioleta en el Observatorio VAM de Izaña (Tenerife).

En la siguiente tabla se muestra el programa de auditorías y el personal directamente involucrado en las medidas de Ozono superficial en cada una de las estaciones.

assessment criteria to evaluate the data quality for the intercomparisons have been developed by EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research), present World Calibration Center for Surface Ozone for Europe and Africa (WCC-O<sub>3</sub>) (Buchmann, 1996; Herzog et al., 1996). These criteria are based on WMO-GAW, Report No. 97 ("Traceability, Uncertainty and Assessment Criteria of Ground Based Ozone Measurements" by P. Hofer et al. (1996)).

The system and perform audits for surface Ozone at the different SCO<sub>3</sub>P stations, as well as the comparisons of the analyzers with the Transfer Standard Calibrator (TECO 49-C PS #56085), were performed by Juan-Manuel Sancho, responsible for the tropospheric Ozone at the Ozone and Ultraviolet Group at Izaña GAW Station (Tenerife).

The following table shows the audit schedule and the directly involved personnel at each inspected station.

<b>Periodo Period</b>	<b>Estación Station</b>	<b>Personal involucrado Involved Personnel</b>
del 04-06-97 al 06-06-97	CITEFA (Buenos Aires).	Jorge Codnia
del 07-06-97 al 10-06-97	Estación VAM de Ushuaia. Ushuaia G.A.W. Station.	Miguel Pereira Sergio Luppo
del 11-06-97 al 14-06-97	Estación SCO <sub>3</sub> P de Pilar. Pilar SCO <sub>3</sub> P Station.	Roxana Villan; Rodolfo García; Miguel-Angel Rossi
del 16-06-97 al 20-06-97	Estación SCO <sub>3</sub> P de La Quiaca. La Quiaca SCO <sub>3</sub> P Station.	Rosana Tejerina; Beatriz Medrano; Jorge Silvano
del 21-06-97 al 24-06-97	Estación SCO <sub>3</sub> P de Asunción. Asunción SCO <sub>3</sub> P Station.	Genaro Coronel Julio Cabello

## 2. LOCALIZACIÓN DE LAS ESTACIONES REVISADAS.

En esta campaña de auditorías se revisaron las estaciones SCO<sub>3</sub>P de Pilar, La Quiaca, Asunción y la estación VAM de Ushuaia. Por otro lado se llevó a cabo una comparación del Calibrador Estándar de Transferencia del Observatorio de Izaña frente al Calibrador de las mismas características instalado en el Centro de Investigaciones Tecnológicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA, Buenos Aires).

Para la realización de las auditorías se transportó a cada una de las estaciones el equipo necesario para llevar a cabo las comparaciones (calibrador 49C-PS, unidad de suministro de aire cero, sistema de adquisición basado en PC, material necesario para la conexión de los equipos, etc). Debido a la inexistencia de transporte aéreo directo entre las distintas estaciones, fué necesario centralizar todos los viajes en Buenos Aires, recorriéndose en total aproximadamente unos 10.000 km transportando unos 80 kg de peso.

En primer lugar se visitó la estación de Ushuaia en el extremo Sur de Argentina. Posteriormente se inspeccionó la estación de Pilar en el centro del país. La siguiente estación revisada fue la situada en La Quiaca en el extremo Norte de Argentina. Finalmente, se visitó la estación de Asunción (Paraguay) (Fig.1).

## 2. LOCATION OF THE INSPECTED STATIONS.

During this audit campaign, SCO<sub>3</sub>P stations at Pilar, La Quiaca, Asuncion and Ushuaia GAW station were inspected. Furthermore, an intercomparison of the Transfer Standard Calibrator belonging to Izaña GAW Station against the similar Argentinean Calibrator installed at Armed Forces Technological Research Center (CITEFA, Buenos Aires) was performed.

In order to perform the audits, the necessary equipment to carry out the intercomparisons were transported to the different stations (Calibrator TECO 49C-PS, zero-air supply system, PC based acquisition system, necessary material to connect the equipments, etc). As there was not direct air transport between the different stations, all the trips had to be centralized at Buenos Aires. The audit campaign meant about 10,000 km carrying 80 kg weight approximately.

The first inspected station was Ushuaia GAW Station at Argentinean south extreme. Later, Pilar SCO<sub>3</sub>P station at the center of the country was inspected. The next station visited was La Quiaca SCO<sub>3</sub>P station at the Argentinean north extreme. Finally, Asuncion SCO<sub>3</sub>P station in Paraguay was revised (Fig.1).



Fig. 1: Localización de las Estaciones inspeccionadas en la campaña de auditorías de ozono superficial 1997.

Fig.1: Location of the inspected stations during the 1997 surface ozone audit campaign.

### 3. INTERCOMPARACIÓN DE ANALIZADORES DE OZONO: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para evaluar la calidad de los datos de Ozono Superficial obtenido en cada una de las estaciones, se transportó a cada una de ellas el Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49-C PS #56085 que previamente fue comparado con el SRP (Standard Reference Photometer) No. 12: Calibrador Estándar Primario de Ozono diseñado por el "National Institute for Standards and Technology" (NIST-USA).

El calibrador estándar de transferencia TEI 49C-PS basa su funcionamiento en el principio de que las moléculas de Ozono absorben muy eficientemente radiación ultravioleta en la longitud de onda de 254 nm. El grado de absorción de esta radiación está relacionado directamente con la concentración de ozono en la celda de muestra según la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot \exp(-k \cdot C \cdot l)$$

donde:

**I** = Intensidad de la radiación (254 nm.) medida por el detector cuando la celda contiene una muestra de Ozono.

**I<sub>0</sub>** = Intensidad de la radiación (254 nm.) medida por el detector cuando la celda contiene aire cero.

**k** = 308 atm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, coeficiente de absorción del Ozono en 254 nm a 0°C y 1 atmósfera.

**C** = Presión parcial de Ozono en atmósferas.

**l** = 38 cm, longitud del camino óptico..

### 3. INTERCOMPARISON OF OZONE INSTRUMENTS: EXPERIMENTAL PROCEDURE.

In order to evaluate the quality of the surface Ozone data measured at each station, the Transfer Standard Calibrator TECO 49-C PS #56085 was transported to each site. Previously, it was calibrated with the Standard Reference Photometer (SRP) number 12. This is the Primary Standard Ozone Calibrator designed by the "National Institute for Standards and Technology" (NIST-USA).

The Transfer Standard Calibrator is based on the principle that Ozone molecules absorb UV light at a wavelength of 254 nm. The degree to which the UV light is absorbed is directly related to the Ozone concentration as described by the Beer Lambert Law:

where:

**I** = UV light intensity (254 nm) measured by the detector when the cell contains ambient air (sample gas).

**I<sub>0</sub>** = UV light intensity (254 nm) measured by the detector when the cell contains air without Ozone (reference gas).

**k** = 308 cm<sup>-1</sup>, absorption coefficient at 254 nm (at 0°C and 1atmosphere).

**C** = Partial pressure of Ozone in atmospheres.

**l** = 38 cm, Optical length.

El suministro de "aire cero" (aire sin ozono) necesario para alimentar al calibrador es realizado mediante un sistema compacto diseñado en el Observatorio de Izaña consistente en una bomba externa, un cartucho de gel de Sílice, un filtro de Purafil (Permanganato de Potasio), un filtro de Carbono activo y un filtro de partículas. Este aire seco, limpio y sin ozono es dividido en dos flujos independientes dentro del equipo calibrador. Uno de ellos fluye a través de un regulador de presión conectado a su salida a la electroválvula de referencia del sistema de medida del calibrador. El otro, después de pasar asimismo por un regulador de presión, es conducido al ozonizador, y posteriormente, a la toma principal de aire y a la electroválvula de muestra del calibrador. El aire que llega a la toma principal con una cantidad de Ozono previamente fijada por el operador es distribuida al resto de los equipos a comparar. Las electroválvulas alternan los flujos de aire de muestra y de referencia entre las celdas A y B cada 10 segundos. Cuando la celda A contiene aire de referencia, la celda B contiene aire de muestra, y viceversa (Fig. 2).

Las intensidades de luz Ultravioleta de cada celda son medidas por los detectores A y B. Cuando las electroválvulas cambian su modo de operación, las intensidades de luz UV son ignoradas durante varios segundos para permitir que las celdas estabilicen su concentración de Ozono. El calibrador calcula la concentración de Ozono para cada celda y proporciona el valor de concentración medio entre ambas medidas.

The necessary zero air supply system, which was designed at Izaña GAW Station, provides air without Ozone to the calibrator. This device consists of a compact system designed to get a sufficient flow of clean, dry and free of Ozone air. The system includes a pump, a Silica Gel cartridge, a Purafil filter (Potassium Permanganate), an activated charcoal cartridge and one outlet particle filter (5  $\mu\text{m}$ ). This clean, dry and free of Ozone air is supplied to the Calibrator through the ZERO AIR bulkhead and is split into two gas streams. One gas stream flows through a pressure regulator to the reference solenoid valve to become the reference gas ( $I_0$ ). The second zero air stream flows through a pressure regulator, ozonator, and manifold to the sample solenoid valve to become the sample gas ( $I$ ). Air from the manifold containing a fix Ozone concentration selected by the operator is delivered to the analyzers to be calibrated. The solenoid valves alternate the reference and sample gas stream between cells A and B every 10 seconds. When cell A contains reference gas, cell B contains sample gas and vice versa (Fig.2).

The UV light intensities of each cell are measured by detectors A and B. When the solenoid valves switch the reference and sample gas streams to opposite cells, the light intensities are ignored for several seconds to allow the cell to be flushed. The Calibrator calculates the ozone concentration for each cell and outputs the average concentration to both, the front panel display and the analog outputs.



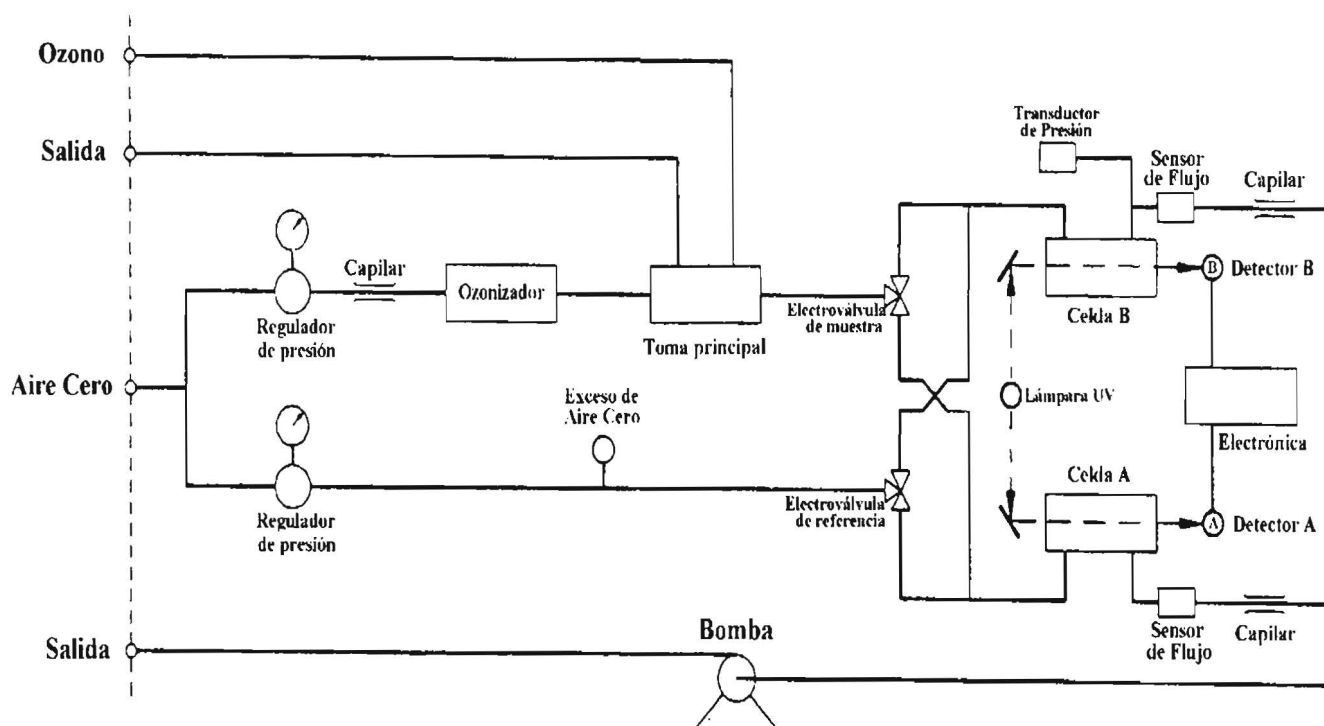


Fig. 2: Esquema de funcionamiento del Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49-C PS

Fig. 2: Transfer Standard TECO 49-C PS Flow Schematic.

Previamente a la comparación es necesario mantener el calibrador en funcionamiento durante varias horas para permitir el adecuado calentamiento del mismo (GAW, Report No. 97). Durante este tiempo de estabilización el calibrador y el sistema de tubos de teflón es acondicionado con 0 ppbv.

Antes de comenzar la comparación todo el sistema es acondicionado con 800 ppbv durante 20 minutos. La intercomparación se lleva a cabo utilizando en los analizadores de ozono la misma configuración que la empleada en la medida rutinaria de aire ambiente.

La realización de una calibración multipunto entre un analizador y el Calibrador Estándar de Transferencia consiste en la adquisición simultánea de las medidas dadas por ambos equipos cuando se introducen en ellos varias concentraciones fijas de Ozono generadas por el equipo Calibrador. El sistema de adquisición utilizado está basado en un tarjeta A/D de 12 bits, 16 canales y 1ms de velocidad de

Transfer standard needs to be powered during some hours before each intercomparison for warming up (GAW, Report No. 97). An air flow with an ozone mixing ratio of 0 ppbv is used to flush the calibrator and tubing connections to the instruments during this stabilization time.

Just before the intercomparison, the whole system is conditioned with 800 ppbv Ozone during 20 minutes. The intercomparison is performed using the same normal operation configuration of the ozone analyzers.

A multipoint calibration of an analyzer against the calibrator consists of some simultaneous measurements of different fixed Ozone concentrations provided by the calibrator. The IZO acquisition system is based on a A/D 16 channels circuit board (1ms) and a PC. The Ozone mixing ratio range used is 0-90 ppbv. The period of time used to average each concentration level and to obtain the corresponding

adquisición. El rango de concentraciones utilizado en la comparaciones es de 0 ppbv a 90 ppbv y el periodo de tiempo utilizado para el cálculo de la media de cada concentración, y su correspondiente desviación estándar, es generalmente de 10 minutos.

#### 4. ESTACIÓN VAM DE USHUAIA.

##### 4.1. Características generales.

La estación VAM de Ushuaia (Lat:54° 49' 16''S ; Lon:68° 19' 20''W) está situada aproximadamente a 2 km. al Sur de la ciudad del mismo nombre. Se encuentra sobre un acantilado a 14m. sobre el nivel del mar siendo la vegetación en el entorno de la estación escasa y consistente principalmente en arbustos. Actualmente la estación dista 500 m de la nueva pista del aeropuerto ya operativa.

Se accede a la estación por un camino con muy escaso tránsito de vehículos. El edificio principal de la estación dispone de varios despachos y una amplia habitación termostatzada en donde se encuentran instalados los analizadores de Ozono Superficial. En la terraza está instalada la toma de aire para dichos equipos y varios instrumentos dedicados a la medida de radiación y parámetros meteorológicos.

Los vientos predominantes en la estación son del sector S - SW.

standard deviation is usually 10 minutes.

#### 4. USHUAIA GAW STATION.

##### 4.1. Site Characteristics.

Ushuaia station (Lat:54° 49' 16''S ; Lon:68° 19' 20''W) is located approximately 2 km. South of Ushuaia town. The station is located on a cliff at an altitude of 14m. The vegetation in the surrounding area is sparse consisting of bush. At the present time, the station is 500m. far away from a new already in operation runway at Ushuaia airport.

There is a particular road with very scarce traffic which lead to the station. The main building provides enough space for several offices and one spacious thermoregulated room where the instrumentation for gas analysis is installed. On the platform at the top of the roof, the air inlet for gas analysis, as well as meteorological and radiation equipment, are mounted.

Usually, the air masses coming to the station are from South – South West sector.

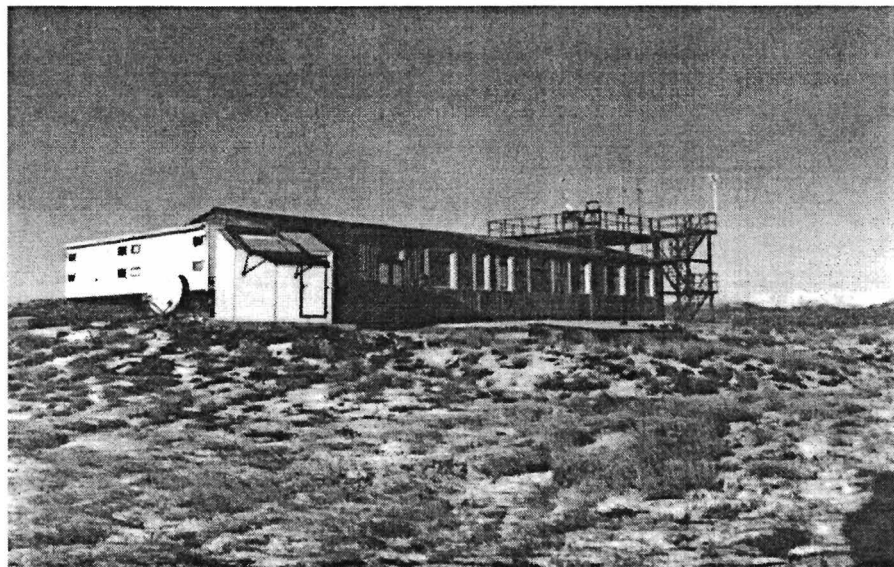


Fig. 3: Diferentes vistas de la Estación VAM de Ushuaia.  
 Fig.3: Ushuaia GAW Station: different views.

**4.2. Operadores.**

La plantilla de la estación involucrada en las medidas de Ozono superficial es la siguiente:

**4.2. Operators.**

The staff involved in Ozone measurements is shown in the following table:

Osvaldo Baturén, Gabriel Karamanian,	Jefe de la Estación VAM de Ushuaia Jefe Auxiliar de la Estación VAM de Ushuaia
<b>Operadores:</b>	
Miguel Pereira, (Ingeniero Químico), Responsable Ozono Superficial	
Sergio Luppo, (Ingeniero Químico), Subresponsable de Ozono Superficial	

Ambos operadores trabajan en la estación desde Octubre de 1994 y asistieron a un curso teórico-práctico sobre la operación y el mantenimiento de analizadores de Ozono Superficial impartido por el Dr. Profitt (NCAR, técnico experto de la OMM).

Así mismo recibieron varias charlas y cursos sobre instrumentación y química atmosférica (OMM, American Geophysical Union, etc.).

#### 4.3. Sistema de entrada de aire.

La toma de aire para los analizadores de Ozono se encuentra en la terraza de la estación a 6 m. sobre el nivel del suelo. Esta consiste en un embudo invertido conectado a un tubo de teflón PFA de ¼" impidiendo de este modo la entrada de agua en los analizadores. Posteriormente, y a escasos centímetros de la toma de aire, se encuentra instalado un filtro de partículas (Teflón) que es renovado cada una o dos semanas.

Finalmente el flujo se divide en tubos de Teflón (1/8") mediante un divisor de flujo del mismo material con el fin de alimentar a ambos equipos instalados en el interior.

El tiempo de residencia estimado teniendo en cuenta un flujo aproximado de 1 l/min, es de 18 seg.

#### Comentarios:

Los tubos de teflón utilizados y el sistema de protección contra la lluvia en la entrada de aire estaban limpios y libres de polvo. Los materiales utilizados en el sistema de entrada de aire son

Both operators work at the Station since October 1994 and they attended a training course for the operation and maintenance of Ozone analyzers imparted by Dr. Profitt (NCAR, WMO Expert).

In addition, they received other courses about instrumentation and atmospheric chemistry (WMO, American Geophysical Union, etc.).

#### 4.3. Air inlet system.

The air inlet system for the Ozone measurements is installed on the flat platform on the roof. The inlet system is 6m. above the ground. It consists of an inverse funnel connected to a ¼" PFA teflon tube. This design avoids water to get into the inlet system. A teflon particle filter is installed few centimeters from the air inlet, and it is replaced every 1 or 2 weeks.

Finally, and in order to feed the two analyzers installed inside, the air flow is split into two (1/8") teflon tubes.

The residence time of the ambient air, through the inlet line to the Ozone analyzers was estimated in 18 seconds. It was calculated taking into account an air flow of 1 liter/minute.

#### Comments:

Teflon tubes and rain protection system were clean and free of dust. The inlet system's construction materials are adequate for Ozone analysis. Residence time is also acceptable. The time schedule for the

adecuados para el análisis de Ozono. El tiempo de residencia de la muestra de aire en el sistema de entrada es así mismo aceptable. Se considera suficiente la frecuencia actual de renovación del filtro de partículas.

#### 4.4. Instrumentación.

Los analizadores están instalados en un ambiente termostatzado (aprox. 20°C) y protegidos de la radiación solar directa.

Hasta el 15-04-97 los dos analizadores de Ozono existentes en la estación estaban conectados a tomas de aire independientes. En esta fecha, fuertes vientos rompieron la toma de aire del equipo principal provocando la entrada de suciedad en el mismo. Este fue limpiado meticulosamente conectándose posteriormente ambos a una toma común de aire ambiente. Desde este momento, aunque ambos equipos continuaron operando simultáneamente, se consideró conveniente que el equipo reparado dejara de ser el analizador principal de la estación, pasando el segundo equipo a cumplir esta función hasta la actualidad.

replacement of the teflon filters is considered appropriate.

#### 4.4. Instrumentation.

Analyzers are installed in an environmentally controlled room (about 19°C). The equipments are also protected from direct sunlight.

Until April 15<sup>th</sup> 1997 both instruments operating in the station were connected to independent air inlet systems. At this date, strong winds broke the air inlet system of the main Ozone analyzer and caused dirt to get into the instrument. It was carefully cleaned and afterwards, both instruments were connected to a common air inlet. Since then, both analyzers were operating in parallel. The repaired equipment was considered since then as the backup instrument and the other one as the main instrument. The role of each instrument has been maintained up to now.

<b>Tipo /Type</b>	TEI 49 Model 003 #49-47306-278	TEI 49 Model 003 #49-47312-278
<b>Método /Method</b>	Fotometría UV / UV photometry	Fotometría UV / UV photometry
<b>Uso /Use</b>	Desde/From Abril Instrum. de Ref/Ref. Instrument.	Desde/From Abril Instrum. Principal/Principal Inst.
<b>Desde /From</b>	Octubre 94	Octubre 94
<b>Rango /Range</b>	0-100 ppb	0-100 ppb
<b>Sal. analóg. /Analog output</b>	0-10V	0-10V
<b>Electronic "offset"</b>	2.5 ppb	2.5 ppb

Para obtener el valor del "offset" electrónico se utilizaba hasta el momento un tanque con aire sintético sin Ozono.

#### Comentarios:

La operación en paralelo de los dos equipos implica una mayor fiabilidad en la calidad de los datos

In order to obtain an electronic "offset", a free of Ozone synthetic air tank was used.

#### Comments:

The operation of both instruments in parallel increases confidence in data quality, but the data sent

obtenidos aunque la información que debe incluirse en la base de datos debe ser, exclusivamente, la generada por el instrumento considerado principal. El instrumento que debe ser utilizado como equipo principal se determinará en función de los resultados de las comparaciones con el calibrador estándar de transferencia.

A partir de esta auditoría se recomienda la utilización de un filtro de carbono activo conectado a una bomba externa para la medida del "offset" instrumental en lugar de un tanque de aire sintético.

El rango de medida de los equipos era de 0 a 1000 ppbv antes de esta inspección. Con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento de la resolución en la salida analógica de los equipos se cambió el rango de estos a 0-100ppbv. Este cambio implica que los datos de salida deben ser divididos por 10 para obtener las concentraciones de Ozono en ppbv.

#### 4.5. Operación y mantenimiento.

Con una frecuencia de 2 semanas se realizan las siguientes tareas de mantenimiento:

- Limpieza del sistema de entrada de aire (embudo invertido en la terraza).
- Renovación del filtro de partículas situado próximo a la entrada de aire en la terraza del observatorio.
- Medida de span y "offset" instrumental.

Los valores de los span's son: Equipo 1: 60ppbv y 170ppb; Equipo 2: 45ppbv y 80ppbv.

Se realiza una comprobación de la frecuencia y ruido de cada uno de los detectores de las celdas procediéndose a la limpieza de las mismas si se detectan valores anómalos.

to the data base should be only originated from the main instrument at the station. The instrument considered as the main instrument will be chosen taking into account the results of the intercomparisons against the transfer standard calibrator.

In order to obtain the electronic "offset", it is recommended to use an activated charcoal filter connected to an external pump instead of using the synthetic air tank.

Before this audit, the range mode in the analyzers was 0 – 1000ppbv. To improve the resolution obtained in the analog output of the instruments, the ranges were changed to 0 – 100ppbv. This modification means that output data must be divided by 10 in order to obtain the ozone mixing ratio in ppbv.

#### 4.5. Operation and Maintenance.

Every 2 weeks, the following maintenance tasks are carried out:

- Cleaning of the air inlet system (including inverse funnel on the roof).
- Replacement of the particle filter installed close to the air inlet on the roof.
- Span and instrumental "offset" measurements.

The fixed span values for both instruments are the following. Equipment 1: 60ppbv and 170ppb; Equipment 2: 45ppbv and 80ppbv.

A check of the frequency and noise in each cell's detector is performed, and a cleaning of the cells is carried out if necessary.

**Comentarios:**

Se cambiaron en ambos equipos los valores de los span's, siendo a partir de esta auditoria de 20ppbv y 80ppbv. Estos valores están más de acuerdo con el rango de medida de Ozono superficial en la estación. La medida de los span's se realizará inmediatamente después de la medida del "offset" instrumental y se utilizarán para este fin la bomba y el filtro de carbono activo.

Se recomienda realizar periódicamente una comparación multipunto del instrumento principal utilizando para ello el generador interno del equipo de referencia. Esta comparación permitirá detectar derivas instrumentales siempre que se asegure que las derivas no son debidas a una degradación de la lámpara utilizada para generar ozono en el equipo utilizado como calibrador.

Los analizadores no han sido calibrados hasta el momento frente a un Calibrador Estándar de Transferencia en todo el periodo operativo de ambos equipos.

**4.6. Adquisición y evaluación de datos.**

El sistema de adquisición calcula los valores medios de concentración de Ozono Superficial cada minuto y los almacena en un fichero con la siguiente estructura:

día-mes-año, mV, Ozono Equipo 1 (ppb), Ozono Equipo 2 (ppb), CO (ppb)

Los chequeos de consistencia para la depuración de los datos consisten en la representación junto al Ozono de distintos parámetros meteorológicos como la velocidad y dirección del viento, aerosoles y concentración Monóxido de Carbono (CO).

En el caso del viento, solo se consideran valores

**Comments:**

Span values were changed in both analyzers. The new spans, since this audit are 20ppbv and 80ppbv. These values are in better accordance with the ambient air Ozone measurement range at the location of the Station. Span measurements should be performed just after instrumental "offset" measurement using the external pump and the activated charcoal cartridge for this purpose.

It is recommended to perform periodical multipoint intercomparisons of the main instrument using the reference instrument's internal Ozone generator. These comparisons will provide a method to detect possible shifts or malfunctions, but taking always into account that the Ozone generator lamp may suffer a degradation drift.

Up to now the analyzers were not calibrated against a Transfer Standard Calibrator since they are in operation.

**4.6. Acquisition and Data Handling.**

The data acquisition facility calculates one-minute mean Surface Ozone values. These data are stored in a file with the following structure:

Day-Month-Year, mV, Ozone Equipment 1 (ppb), Ozone Equipment 2 (ppb), CO (ppb)

The consistent checks used to depurate Ozone data consist of the plot of different meteorological parameters (wind, humidity), together with Ozone, Aerosols and Carbon Monoxide (CO) concentrations.

Concerning to the wind, Ozone data is admitted as

válidos de Ozono procedentes de un sector limpio (180° - 270°) y solo si la velocidad supera los 6 ms<sup>-1</sup>.

Valores anómalos en la concentración de Monóxido de Carbono también son indicadores de masas de aire contaminadas rechazándose los valores de Ozono medidos en estas situaciones.

Los datos validados por estos criterios se estiman en un 40% del total de datos adquiridos en la estación.

Los valores de Ozono no han sido corregidos hasta ahora por "offset" instrumental porque se consideraba que estos valores eran muy próximos a cero y que por tanto no era necesaria tal corrección.

### Comentarios:

Se modificó el "offset" instrumental en ambos equipos siendo a partir de esta auditoria de aproximadamente 2.5 ppbv. Esto deberá tenerse en cuenta a partir de ahora corrigiendo las medidas de aire ambiente restando a éstas el valor del "offset" medido.

Se utilizará un nuevo sistema de adquisición de datos basado en una tarjeta A/D de 12 bits, 16 canales y 1ms. de velocidad de adquisición.

La validación de los datos debe tener en cuenta de manera fundamental la desviación estándar correspondiente a los valores en 15 minutos. Para ello se establecerá un umbral para ésta que depende de las condiciones particulares del emplazamiento de la estación y que debe ser determinado por los responsables de estos equipos.

Se recomienda realizar un estudio estadístico considerando distintas situaciones características del emplazamiento de la estación (sector del que proviene la masa de aire, humedad, concentración de CO, situación sinóptica, etc). De esta forma se podrán seleccionar las situaciones que mejor representen a la atmósfera libre de contaminación regional o local (situación "de fondo"). Debe prestarse una especial atención al previsible

coming from a clean sector (between 180° and 270°) and only if the velocity exceeds 6 ms<sup>-1</sup>.

Abnormal Carbon Monoxide (CO) values usually indicate contaminate air masses reaching the Station. Ozone data is also rejected in these cases.

Around 40% of the total acquired data is estimated as "good data" using the mentioned wind criteria.

Until now, no instrumental "offset" correction has been applied to Ozone data. It was considered that the correction was not necessary due to the nearly zero offset values measured.

### Comments:

Instrumental "offset" was modified in both analyzers. The new value for both instruments is 2.5 ppbv, approximately. Since now, it is necessary to take into account this change when measurements are corrected using the measured "offset".

A new acquisition system based in a 12 bits A/D board will be used in the Station. It has the possibility to acquire 16 channels at 1000 Hz acquisition frequency.

Data validation should take into account the standard deviation corresponding to 15 minute mean Ozone values. For this purpose, a threshold for SD is necessary to be defined. This standard deviation's threshold depends on the particular location conditions and should be defined by the personnel in charge of the ozone program.

It is also recommended to carry out a statistical study considering different atmospheric or meteorological conditions (direction of the coming air mass, humidity, CO concentration, synoptic situation, etc). So, it will allow to select the better situations representing clean air masses (back ground conditions). Special attention deserve the foreseeable future increase of activities at the new Ushuaia airport, because there is no doubt that they will affect



crecimiento futuro de las actividades del nuevo aeropuerto de Ushuaia ya que afectarán indudablemente a las medidas que se llevan a cabo en esta Estación. Para ello se deberá vigilar el sector de viento y, si es necesario, los periodos de máxima actividad aeroportuaria.

Asimismo se considera que el umbral mínimo de viento para aceptar las medidas de ozono es demasiado restrictivo, recomendándose disminuir este valor a 2 ms<sup>-1</sup>. También se sugiere la posibilidad de ampliar el excesivamente limitado "sector limpio" actual (180°-270°) al rango aproximado de 145°-300°, realizando un estudio estadístico de situaciones conjuntamente con los valores de Monóxido de carbono. De este modo aumentaría notablemente el porcentaje de medidas "aceptables", incluyendo masas de aire procedentes de otros sectores geográficos, representando, de esta manera, mejor las condiciones "de fondo" de la región.

#### 4.7. Intercomparación de los equipos de Ozono.

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3 para la intercomparación de equipos de Ozono Superficial, se llevaron a cabo 2 intercomparaciones de ambos instrumentos frente al Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49C-PS. Los detalles de estas intercomparaciones se muestran en la siguiente tabla:

the measurements carried out at the Station. For this purpose wind direction should be specially watched and, if necessary, the period of maximum activity at the airport.

In addition, the wind velocity threshold used to accept the ozone measurements at the moment is considered to be too restrictive. So it is recommended to decrease this value to 2 ms<sup>-1</sup>. It is also suggested the possibility to extend the current wind direction "clean sector" (180°-270°), to the approximate 145°- 300° range. It can be done after a statistical study taking into account different synoptic situations jointly with Carbon Monoxide concentrations. Thus, the accepted Ozone data percentage will increase.

#### 4.7. Intercomparison of Ozone Instruments.

Following the experimental procedure described in paragraph 3 to intercompare Ozone analyzers equipments, 2 intercomparisons between both instruments and the Standard Calibrator TECO 49C-PS were performed. The following table shows the details of these intercomparisons:

Calibrador /calibrator:	IZO:Estándar de Transferencia TEI49C-PS#56085306 IZO: Transfer standard TEI49C-PS#56085306
Analizador /analyzer:	TEI 49 #49-47306-278 y/and TEI 49 #49-47312-278
Fuente de Ozono/ Ozone source	IZO: Generador interno del calibrador TEI 49C-PS IZO: Internal generator of the TEI 49C-PS calibrator
Suministro de aire cero: Zero-air Supplier:	IZO: Bomba externa - Gel de Sílice - Purafil.(KMnO <sub>4</sub> ) - Filtro de Carbono activo - Filtro de partículas (5µm) IZO: external pump- Silica gel- Purafil .(KMnO <sub>4</sub> )- Active carbon filter – particle filter (5µm)
Sistema de adquisición de datos: Data acquisition system:	Tarjeta de 12 bits; 16 Canales; Veloc. de adquisición: 1ms 12 bits A/D board, 16 channels, 1000 Hz acquisition freq.
Rango de Concentraciones/Concentration range:	0 - 90 ppbv.
Número de niveles de concentración: Number of concentration levels:	5 + aire cero al principio y al final. 5 + zero air at the beginning and at the end
Niveles aproximados de concentración: Concentration levels (aprox.):	10 / 30 / 45 / 60 / 90 ppbv
Secuencia de niveles/Level sequence:	Aleatoria/random
Interv. temporal de promedio por nivel: Time at each level:	10 minutos / 10 minutes.
Num. Compar./Num. of comparisons:	2 por analizador/2 per analyzer
Conexiones / Conexions:	Aprox. 1.5 metros de tubo de teflón./ 1.5 m teflon tube

En las siguientes tablas se muestran los valores medios resultantes para cada nivel de concentración así como la desviación estándar calculados con los 10 valores medios adquiridos en cada minuto. Para cada nivel también aparecen las desviaciones de cada analizador respecto al calibrador en ppbv y en porcentaje.

El "offset" instrumental o cero experimental que aparece en la cabecera de las siguientes tablas es medido usando los recursos de la estación (bomba externa y filtro de carbono activo) y no el sistema de suministro de aire cero del calibrador. Los valores de concentración de Ozono en las tablas resultan de restar este "offset" a las medidas obtenidas para cada nivel.

Las gráficas que se muestran posteriormente son el resultado de un análisis de regresión lineal aplicado a los resultados obtenidos para cada analizador. En ellas se representan las desviaciones respecto al Calibrador de los valores medios obtenidos en las distintas comparaciones con cada equipo frente los valores obtenidos por el Calibrador. Primero se representan los valores medios para cada nivel para comprobar la dispersión de los puntos respecto a la recta de regresión media que tiene en cuenta todos los valores. A continuación se representan las rectas de regresión correspondientes a cada comparación individual.

Por último, la última gráfica resume los resultados obtenidos representando la recta de regresión media que tiene en cuenta todos los valores medios medidos en las dos comparaciones, y los criterios de confianza utilizados para evaluar la calidad de los datos obtenidos (Ver Introducción).

The following tables show the averaged resulting values for each concentration level and the standard deviation calculated with the 10 averaged one-minute values. The deviation of each analyzer from the Calibrator at each level in ppbv, and percentage is also shown.

The instrumental "offset" or experimental zero appearing at the headline of the following tables is the one measured according to the usual station procedure (external pump and activated charcoal cartridge). So, the Calibrator zero air supply system was not used for this purpose. The Ozone values in the tables are the result of subtracting this "offset" from the measurements obtained at each level.

Furthermore, the diagrams show the results of a linear analysis regression of the analyzers compared to the IZO transfer standard. In these graphs, deviations of the corresponding data set for each analyzer from the Transfer Standard Calibrator are shown. First, averaged values at each level are represented jointly with the mean regression line in order to check the data dispersion from this line. Afterwards, regression lines corresponding to individual runs are represented.

Finally, the last graph summarizes the obtained results showing the regression line which takes into account all the mean values for the two runs and the assessment criteria used to evaluate the results (See Introduction).

**Intercomparación/Intercomparison 1**

Lugar/Site: Estación VAM de Ushuaia.

Fecha/Date: 09-06-97

Analizador/Analyzer :TECO 49 #47306-278 Cero experimental/Experimental zero= 2.6 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #47306-278		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.2	0.11	0.0	0.14	0.2	
2	58.8	0.18	56.2	0.21	-2.6	-4.4%
3	28.9	0.10	27.7	0.20	-1.2	-4.2%
4	9.0	0.13	8.7	0.19	-0.3	-3.4%
5	43.8	0.13	41.8	0.26	-2.0	-4.6%
6	88.8	0.16	85.1	0.28	-3.8	-4.2%

Recta de regresión/Regression line: Analizador/Analyzer= 0.955 TEI49C-PS + 0.08

**Intercomparación/Intercomparison 2**

Lugar/Site: Estación VAM de Ushuaia.

Fecha/Date: 10-06-97

Analizador/Analyzer :TECO 49 #47306278 Cero experimental/Experimental zero= 2.6 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #47306-278		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.4	0.09	0.1	0.19	0.5	
2	44.1	0.14	42.1	0.26	-2.0	-4.4%
3	29.1	0.15	27.9	0.25	-1.1	-3.9%
4	89.0	0.28	84.9	0.30	-4.0	-4.5%
5	59.0	0.13	56.5	0.27	-2.5	-4.3%
6	9.4	0.16	9.4	0.14	-0.0	0%

Recta de regresión/Regression line: Analizador/Analyzer= 0.949 TEI49C-PS + 0.41

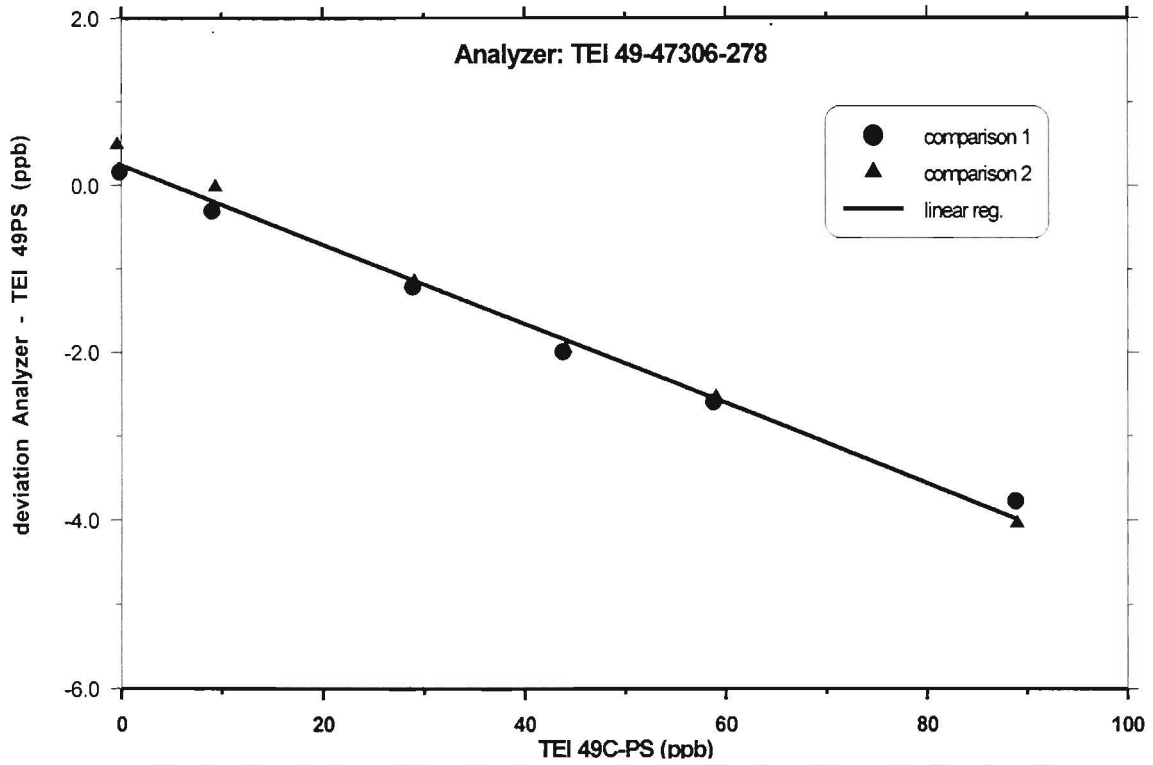


Fig.4.: Desviaciones del analizador respecto al Calibrador y Regresión lineal media.  
 Fig.4.: Deviations of the analyzer from the Calibrator and mean regression line.

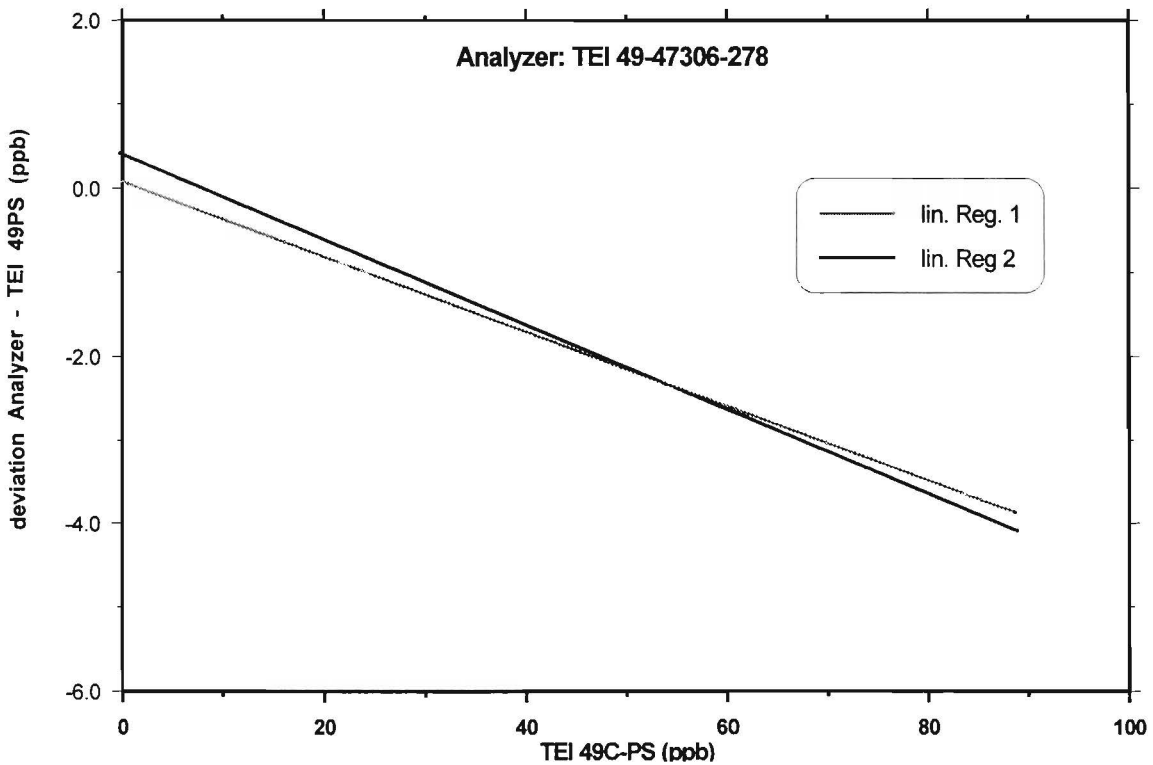


Fig. 5: Regresiones lineales individuales para las 2 comparaciones realizadas.  
 Fig. 5: Individual regression lines for the 2 performed intercomparisons.

**Intercomparación/Intercomparison 1**

Lugar/Site: Estación VAM de Ushuaia.

Fecha/Date: 09-06-97

Analizador/Analyzer :TECO 49 #47312-278 Cero experimental/Experimental zero= 2.6 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #47312-278		Deviation from reference	
	conc. ppb	Sd ppb	conc. ppb	Sd ppb	ppb	%
1	-0.2	0.11	0.0	0.12	0.2	
2	58.8	0.18	56.7	0.16	-2.1	-3.5%
3	28.9	0.10	27.9	0.16	-1.0	-3.4%
4	9.0	0.13	8.9	0.15	-0.2	-1.7%
5	43.8	0.13	42.3	0.20	-1.5	-3.4%
6	88.8	0.16	85.6	0.19	-3.2	-3.6%

Recta de regresión/Regression line: Analizador/Analyzer= 0.962 TEI49C-PS + 0.16

**Intercomparación/Intercomparison 2**

Lugar/Site: Estación VAM de Ushuaia.

Fecha/Date: 10-06-97

Analizador/Analyzer :TECO 49 #47312278 Cero experimental/Experimental zero= 2.6 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #47312-278		Deviation from reference	
	conc. ppb	Sd ppb	conc. ppb	Sd ppb	ppb	%
1	-0.4	0.09	0.1	0.24	0.5	
2	44.1	0.14	42.8	0.32	-1.3	-3.0%
3	29.1	0.15	28.2	0.23	-0.9	-2.9%
4	89.0	0.28	85.5	0.25	-3.5	-3.9%
5	59.0	0.13	56.7	0.25	-2.3	-3.9%
6	9.4	0.16	9.3	0.27	0.0	-0.4%

Recta de regresión/Regression line: Analizador/Analyzer= 0.956 TEI49C-PS + 0.43

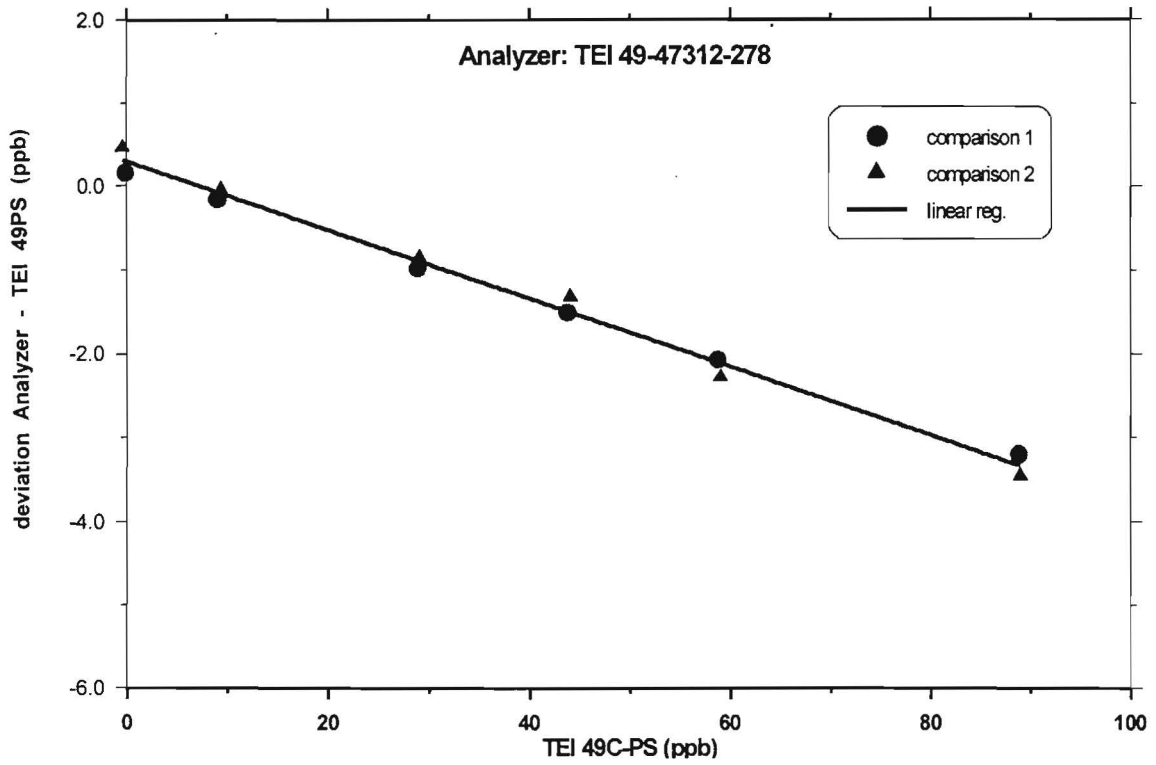


Fig. Desviaciones del analizador respecto al Calibrador y Regresión lineal media.  
 Fig. Deviations of the analyzer from the Calibrator and mean regression line.

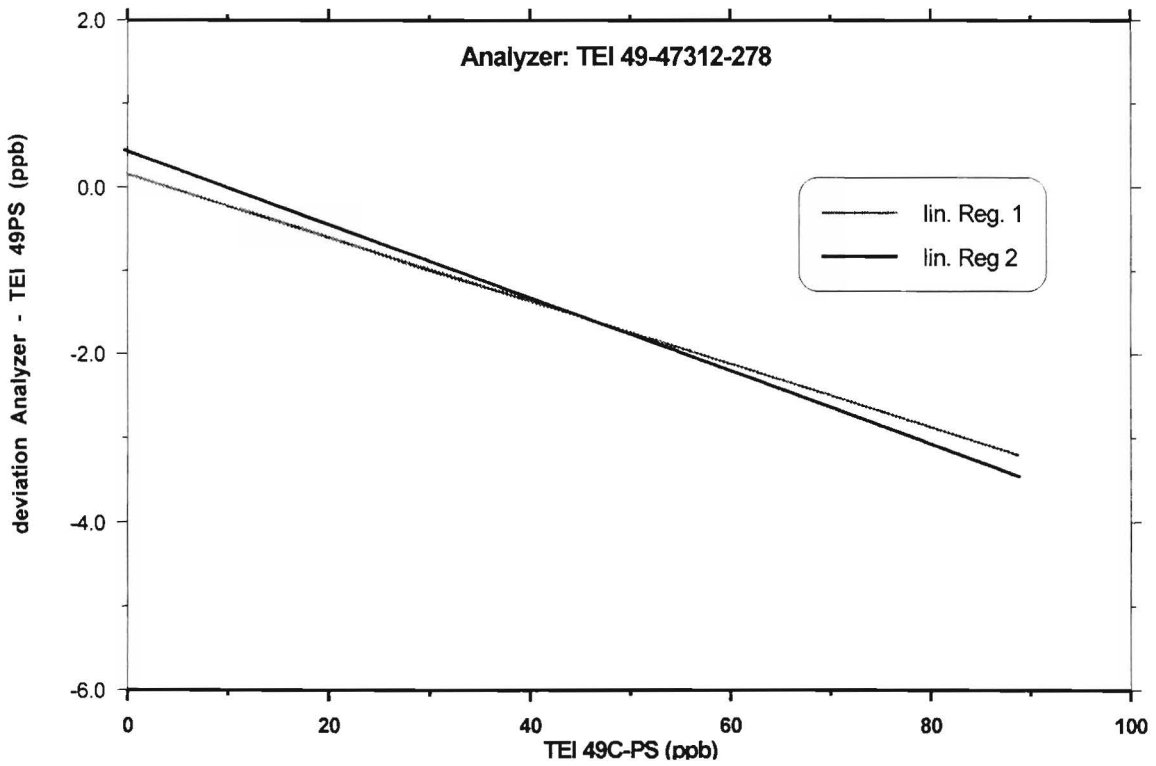


Fig. Regresiones lineales individuales para las 2 comparaciones realizadas.  
 Fig. Individual regression lines for the 2 performed intercomparisons.



Las ecuaciones de las rectas de regresión medias para ambos equipos son las siguientes:

Average regression lines equation for both instruments are the following:

**TECO 49 #47306278:**

$$\text{TECO 49} = 0.952 \text{ TEI49C-PS} + 0.24 \text{ ppb}$$

Coef. de correlación/Correlation coef.  $r^2$ : 0.999

Valor medio de los residuos/Residual mean value: 0.04 ppbv

**TECO 49 #47312-278:**

$$\text{TECO 49} = 0.959 \text{ TEI49C-PS} + 0.29 \text{ ppb}$$

Coef. de correlación  $r^2$ /Correlation coef.: 0.999

Valor medio de los residuos/Residual mean value: 0.03 ppbv

### Comentarios:

La pequeña dispersión observada entre los puntos representados y las rectas de regresión, así como la gran similitud entre las pendientes de éstas para cada analizador indican que las comparaciones son satisfactorias.

La conclusión más importante es que ambos equipos cumplen los criterios de confianza como "buenos" ("good") en el rango de concentraciones utilizado (0 - 90 ppb). Dado que los resultados nos muestran un mejor funcionamiento del analizador TECO 49 #47312-278, se recomienda mantener éste como analizador principal y utilizar el TECO 49 #47306278 como equipo de referencia.

### Comments:

The small observed residuals and the fact that individual slopes corresponding to different runs are quite similar, indicate that comparisons are satisfactory.

The most important conclusion is that both instrument fulfil the assessment criteria as "Good" over the tested range (0 - 90 ppb). As the results show, a better behavior of TECO 49 #47312-278 is observed. So, it is recommended to use this instrument as the main analyzer and the other equipment (TECO 49 #47306278) as the reference one.



## 5. ESTACIÓN SCO<sub>3</sub>P DE PILAR.

### 5.1. Características generales.

La estación está ubicada dentro del terreno perteneciente al Observatorio Geofísico y Meteorológico de Pilar (Lat:32°S ; Lon:64°W ; Alt:338m. s.n.m.). Se trata de una zona llana con vegetación de pasto recientemente quemada por un incendio fortuito. El entorno del Observatorio es un terreno urbanizado con escaso tránsito de vehículos en los alrededores.

Los analizadores de Ozono están instalados en una pequeña edificación situada aproximadamente a 50m. del edificio principal del Observatorio Geofísico. La habitación en donde se encuentran instalados los equipos está termostaticada a unos 20°C. A escasos metros hay una parcela meteorológica con instrumentos de medida de radiación y parámetros meteorológicos.

## 5. PILAR SCO<sub>3</sub>P STATION.

### 5.1. Site Characteristics.

The Station is located within the Pilar Meteorological and Geophysical Observatory (Lat:32°S ; Lon:64°W ; Alt:338m.). The building where the Ozone analyzer is installed on a flat piece of land with grass. A recent accidental fire occurred and effects can be seen in the surrounding grass. The observatory is situated in a street with very scarce traffic.

Ozone analyzers are installed in a small building about 50m. of the Geophysical Observatory Principal building. The room housing the Ozone analyzers is environmentally controlled (about 20°C). Close to the station there is a plot with meteorological and radiation instrumentation.



Fig. 7: Vista del Observatorio Geofísico de Pilar y del laboratorio de Ozono Superficial en donde se puede observar la toma de aire en la parte superior del edificio.

Fig. 7: Surface Ozone Laboratory at the Pilar Geophysical Observatory. Note the air inlet system on the roof of the building.

**5.2. Operadores.**

En el siguiente cuadro se muestra la estructura de la plantilla responsable del sistema de medidas de Ozono superficial:

**5.2. Operators.**

The structure of the staff involved in surface Ozone measurements is shown in the following table:

Rodolfo Pedro García, Jefe del Observatorio Geofísico y Meteorológico de Pilar y Operador Estación SCO <sub>3</sub> P.	
<b>Operadores:</b>	
Miguel Angel Rossi,	Técnico Electrónico Estación SCO <sub>3</sub> P.
Roxana Claudia Villan	Operadora Estación SCO <sub>3</sub> P.
Pablo Waldemar Cerutti	Operador Estación SCO <sub>3</sub> P.

Rodolfo García es Mecánico de aeronaves y trabaja en la estación desde Diciembre 95. Es un técnico muy cualificado que de forma habitual realiza reparaciones y trabajos de mantenimiento en otras estaciones.

Rodolfo García is an Aircraft Mechanic and is working at the Station since December 95. He is a very good qualified technician who usually performs repairs and maintenance works at other Argentinean stations

Miguel Angel Rossi es Técnico Electrónico y desempeña esta función en la estación desde Marzo-96.

Miguel Angel Rossi is an Electronic Technician and works at the Station since March 96.

Roxana Villan es Predictor y trabaja como operadora en la estación desde Mayo-95. Ha participado activamente en la confección del software "ConoSur" actuando, además, como "beta-tester" y escribiendo el menú de ayuda.

Roxana Villan is Predictor and works as operator at the Station since May 95. She has actively participated in the "ConoSur" software, acting as beta-tester and writing the "help" menu.

Pablo Cerutti asistió al "workshop" "Operación de estaciones de la red SCO<sub>3</sub>P, rutinas y mantenimiento" que tuvo lugar en Buenos Aires del 2 al 9 de Mayo de 1995.

Pablo Cerutti attended the Workshop entitled: "SCO<sub>3</sub>P Station Operation: Maintenance routines ". which took place from 2<sup>nd</sup> to 9<sup>th</sup> May 95 (Buenos Aires).

Rodolfo García y Roxana Villán asistieron al "workshop" "Instalación, operación y mantenimiento de analizadores de Ozono por fotometría UV y de equipos de medida de Ozono Total (AFO)" del 2 al 9 de Agosto de 1996 en Buenos Aires:

Roxana Villán, así mismo asistió al curso teórico-práctico: "Técnicas de medida, procesamiento, validación y evaluación de datos de diferentes parámetros atmosféricos" impartido en el Observatorio VAM de Izaña (INM, España) del 4 al 20 de Septiembre de 1996, y al "workshop" que tuvo lugar del 28 de Noviembre al 6 de Diciembre de 1996 en Santiago de Chile, en el cual presentó los resultados preliminares obtenidos en esta estación desde la implementación de la red SCO<sub>3</sub>P. Por otro lado, Roxana Villán impartió un curso de entrenamiento a los observadores de la Estación de Salto (Uruguay) del 8 al 13 de septiembre 1997.

Desde Diciembre de 1995 diversos operadores de todas las estaciones de la red SCO<sub>3</sub>P han visitado el Observatorio de Pilar para recibir cursos de entrenamiento en la operación de instrumentos y el análisis de datos.

### 5.3. Sistema de entrada de aire.

La toma de aire para el analizador de Ozono se encuentra en la terraza de la estación a 6 m. sobre el nivel del suelo. Esta consiste en un embudo invertido conectado a un tubo de teflón PFA de ¼" impidiendo de este modo la entrada de agua en los analizadores. Posteriormente y a escasos centímetros se encuentra instalado un filtro de partículas (Teflón).

El filtro de partículas se sustituye con una frecuencia de 1 semana a 10 días.

Rodolfo García and Roxana Villán attended the Workshop "Installation, Operation and Maintenance of UV Photometric Ozone Analyzers and AFO instruments for Total Ozone Measurements" from 2<sup>nd</sup> to 9<sup>th</sup> August 1996 (Buenos Aires).

In addition, Roxana Villán attended the practical-theoretical course: "Measurement Procedures, Processing, Validation and Data Evaluation concerning to different atmospheric parameters". This course took place at the Izaña GAW Station (INM, Spain) from 4<sup>th</sup> to 20<sup>th</sup> September 1996. She also attended a Workshop at Santiago de Chile from 28<sup>th</sup> November to 6<sup>th</sup> December 1996. In this workshop, preliminary results obtained at the Station, since the establishment of the SCO<sub>3</sub>P network, were presented. Furthermore, Roxana Villán gave a training course to the observers at the Salto Station (Uruguay) from 8<sup>th</sup> to 13<sup>th</sup> September 1997.

Since December 1995, several operators from all the SCO<sub>3</sub>P Stations have visited Pilar Observatory to receive training courses in Operation of Ozone Analyzers, Instrumental Maintenance and Data Analysis.

### 5.3. Air Inlet System.

The air inlet system is installed on the roof of the Ozone Laboratory building. The inlet system is 6m. above the ground. It consists of an inverse funnel connected to a ¼" PFA teflon tube. This design avoids water to get into the inlet system. A teflon particle filter is installed few centimeters from the air inlet.

The particle filter is replaced every 7 or 10 days.

El tiempo de residencia estimado, teniendo en cuenta un flujo aproximado de 1 l/min, es de 30 seg.

### Comentarios:

Todo el sistema de entrada de aire estaba limpio y libre de polvo. Los materiales utilizados en el sistema de entrada de aire son adecuados para el análisis de Ozono. El tiempo de residencia de la muestra de aire en el sistema de entrada es así mismo aceptable. La frecuencia actual de sustitución del filtro de partículas es adecuada. La toma de aire se encuentra en lugar despejado evitando cualquier fenómeno de apantallamiento.

#### 5.4. Instrumentación.

Los analizadores están instalados en un ambiente aislado y termostatzado a unos 20°C.

El día 12-Jul-96 el analizador principal (#49-983-285) de la estación quedó fuera de servicio por avería de la bomba y las dos electroválvulas. Este equipo fue sustituido por otro del mismo fabricante y modelo (#49-54577300) el día 22-Jul-96 operando como analizador principal de la estación hasta la fecha.

El 12-Jun-97 se reparó el primer equipo sustituyendo la bomba, las dos electroválvulas y el catalizador de Ozono. Durante esta auditoría se calibraron ambos analizadores frente al Calibrador Estándar de Transferencia.

The residence time of the ambient air, through the inlet line to the Ozone analyzer, was estimated in 30 seconds. It was calculated taking into account an air flow of 1 liter/minute.

### Comments:

Teflon tubes and rain protection system were clean and free of dust. The inlet system's construction materials are adequate for Ozone analysis. Residence time of the sample in the inlet system is also acceptable. The current time schedule for the replacement of the teflon filters is considered appropriate. The air inlet is well installed avoiding blocking effect due to walls or other obstacles.

#### 5.4. Instrumentation.

The analyzers are installed in an environmentally isolated and controlled ambient (about 20°C).

On 12 July 1996 the principal analyzer (#49-983-285) at the station suffered a pump and valves malfunction. So, it was replaced by another identical equipment (#49-54577300). From this date (22<sup>th</sup> July-96) to the audit date this second instrument was operating as the principal analyzer.

On 12 June 1997 the first equipment was repaired replacing the pump, both valves, and the Ozone scrubber. During this audit, both analyzers were calibrated against the Transfer Standard Calibrator.

<b>Tipo/Type</b>	TEI 49 Model 003 #49-983-285	TEI 49 Model 003 #49-54577300
<b>Método/Method</b>	Fotometría UV/UV photometry	Fotometría UV/UV photometry
<b>Uso/Use</b>	Desde/from Jul-96: Instrumento de Ref. (reference instrument)	Desde/from Jul-96: Instrumento Principal (Principal instrument)

En la estación desde/ at the station since	May-95	Jul-96
Rango/Range	0-100 ppb	0-100 ppb
Salida analógica/Analog output	0-5V	0-5V
electronic "offset"	0.0 ppb	1.0 ppb

Para obtener el valor del "offset" electrónico se utiliza una bomba externa y un filtro de Carbono activo.

### Comentarios:

El rango de medida de los equipos era de 0 a 1000 ppbv antes de esta inspección. Con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento de la resolución en la salida analógica de los equipos, se cambió el rango de éstos a 0-100 ppbv. Este cambio implica que los datos de salida deben ser divididos por 10 para obtener las concentraciones de Ozono en ppbv.

#### 5.5. Operación y mantenimiento.

Se realizan rutinariamente las siguientes tareas de mantenimiento:

-Limpieza de celdas de absorción cada 3 meses.

-Limpieza del sistema de entrada de aire cuando es necesario.

-Renovación del filtro de partículas situado próximo a la entrada de aire en la terraza del observatorio cada 7 ó 10 días.

In order to obtain the electronic offset value, the external pump and the activated charcoal cartridge is used.

### Comments:

Before this audit, the measurement range was 0 to 1000 ppbv in both equipments. In order to improve the resolution obtained in the analog output of the instruments, the range were changed to 0 – 100ppbv. This modification means that output data must be divided by 10 in order to obtain the ozone mixing ratio in ppbv.

#### 5.5. Operation and Maintenance.

The following maintenance tasks are carried out:

-Cleaning of both absorption cells every 3 months.

-Cleaning of air inlet system if necessary.

-Replacement of the particle filter installed close to the air inlet on the roof every 7 or 10 days.

-Medida de span's y "offset" instrumental: 2 a la semana. Los valores de los span's son:

Equipo #49-983-285: 156 ppbv y 50 ppbv.

Equipo #49-54577300: 156 ppbv y 50 ppbv.

-Se realiza una comprobación semanal de la frecuencia y ruido de cada uno de los detectores de las celdas procediéndose a la limpieza de las mismas si se detectan valores anómalos.

-Se cambió 2 veces el filtro de Carbono activo desde Mayo-95.

### Comentarios:

A partir de esta auditoria se cambiaron los span's de ambos equipos a los siguientes valores: 15 ppbv y 50ppbv. Estos valores están más acordes con el rango de medida de Ozono superficial en la estación.

Se recomienda realizar periódicamente una calibración multipunto del instrumento principal utilizando para ello el generador externo existente en la estación.

Se considera suficiente realizar una medida semanal de span's y aire cero.

Durante todo el periodo operativo de los analizadores no han sido calibrados hasta el momento frente a un Calibrador Estándar de Transferencia. El día 12-05-95 se realizó una comparación con un generador externo de Ozono por parte del Dr. M. Wasey (AES, Canadá).

-Span and instrumental offset measurement are performed twice a week. The Span values for both equipments are:

Equipment: #49-983-285: 156 ppbv and 50 ppbv.

Equipment: #49-54577300: 156 ppbv and 50 ppbv.

- In order to control the frequency and noise in each cell detector, a weekly check is performed. If abnormal frequency values are noted, a cell cleaning is performed.

-Since May-95, the activated charcoal cartridge was changed twice.

### Comments:

During this audit, spans were changed in both equipments to 15 ppbv and 50 ppbv values. These values are in better accordance with the ambient air Ozone measurement range at the location of the Station.

It is recommended to perform periodical multipoint intercomparisons of the main instrument using the external Ozone generator available at the Station.

A weekly Span and zero measurement is considered enough

During the whole operating period, both analyzers have not been calibrated using a Transfer Standard Calibrator. So, this is the first time that a reliable calibration is performed. On May 12<sup>th</sup>, 1995 Dr. M. Wasey (AES, Canadá) carried out a multipoint calibration using one external Ozonator.

Se considera prioritario disponer de un stock mínimo de repuestos en la estación. Son imprescindibles los siguientes:

- 2 lámparas de UV.
- 1 válvula solenoide.
- 1 conjunto completo de reparación de la bomba.
- 2 scrubbers de Ozono.
- 1 relleno de carbono activo

#### 5.6. Adquisición y evaluación de datos.

El sistema de adquisición almacena cada 15 minutos los valores medios de la concentración de Ozono en ese periodo junto con la correspondiente desviación standard (desde 17-02-97). Estos valores medios se obtienen con datos cada 5 seg. En el mismo fichero se graban datos correspondientes a diversos parámetros meteorológicos (temperatura, humedad, presión, velocidad y dirección del viento, radiación, etc)

Se utiliza un software adecuado para obtener valores medios horarios de concentración de Ozono, gráficos e impresos con los datos que se envían a la OMM.

Como chequeos de consistencia se representan junto al Ozono distintos parámetros meteorológicos (velocidad y dirección del viento, humedad y radiación).

It is highly recommended a minimum spare part stock available at the Station. It is considered essential the following items:

- 2 UV lamps.
- 1 solenoid valve.
- 1 pump repair set.
- 2 Ozone scrubbers.
- 1 activate charcoal fill.

#### 5.6. Acquisition and Data Handling.

The acquisition system stores 15 minutes average Ozone data and the corresponding standard deviation for this period (since February 17<sup>th</sup>, 1997). These mean values are obtained with Ozone data measured every 5 seconds. Other meteorological parameters, like temperature, humidity, pressure, wind speed and direction, radiation, etc. are stored in the same file.

An appropriate software is used to obtain the mean hourly Ozone values as well as graphs and printed sheet containing data to be sent to WMO.

Concerning to consistent checks, surface Ozone is represented jointly with other meteorological parameters like wind speed and direction, humidity and radiation.



Los valores brutos de Ozono se corrigen restando a los mismos el último "offset" medido.

Se elaboran informes cuando tienen lugar fenómenos interesantes con medidas anómalas de Ozono.

### Comentarios:

Se recomienda utilizar el valor medio de los ceros instrumentales de la semana anterior y posterior a la medida para la corrección de los datos brutos de Ozono.

Es conveniente realizar un estudio estadístico considerando distintas situaciones características del emplazamiento de la estación (sector del que proviene la masa de aire, humedad, situación sinóptica, etc). De esta forma se pueden clasificar las situaciones según diferentes episodios tipo que caracterizan la masa de aire que invade la estación. Se debe prestar especial atención a la estación seca durante la cual se producen numerosos incendios al N-NE del país. Los datos de ozono bajo estas situaciones no deben ser incorporados a las medias "de fondo" aunque son muy interesantes para realizar estudios de transporte de contaminación a nivel regional.

La validación de los datos de la estación debe tener en cuenta de manera fundamental la desviación estándar correspondiente a las medias en 15 minutos. Para ello se establecerá un umbral para ésta que dependerá de las condiciones particulares del emplazamiento del observatorio.

Ozone raw data are corrected subtracting the last instrumental offset measured.

Reports are prepared when interesting events take place involving abnormal Ozone values.

### Comments:

In order to correct the raw Ozone data from instrumental offset, it is recommended to use the average value between the week-before value and the week-after value. The resulting average is subtracted from the raw Ozone data to obtain the corrected values.

It would be very interesting to carry out a statistical study considering different atmospheric or meteorological conditions (direction of the coming air mass, humidity, synoptic situation, etc). Thus, it will be possible to classify the situations involving different air masses. Special attention requires the dry season when many fires occur at the North and North-East of the country. In these conditions, Ozone data must not be included in the background data set although these data are very interesting in order to study the regional transport of pollutants.

Data validation should take into account the standard deviation corresponding to 15 minutes mean Ozone values. For this purpose, a threshold for SD is necessary to be defined. This standard deviation's threshold depends on the Station particular conditions and should be defined by the responsible personnel.

**5.7. Intercomparación de los equipos de Ozono.**

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3 para la intercomparación de equipos de Ozono Superficial, se llevaron a cabo 2 intercomparaciones de ambos instrumentos frente al Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49C-PS. Los detalles de estas intercomparaciones se muestran en la siguiente tabla:

**5.7. Intercomparisons of Ozone instruments.**

Following the experimental procedure described in paragraph 3 to intercompare Ozone analyzers equipments, 2 intercomparisons between both instruments and the Transfer Standard Calibrator TECO 49C-PS, were performed. The following table shows the details of these intercomparisons:

Calibrador / Calibrator:	IZO: Estándar de Transferencia TEI49C-PS#56085306 IZO: Transfer Standard TEI49C-PS#56085306
Analizador/Analyzer:	TEI 49 #49-983-285 y TEI 49 #49-54577300
Fuente de Ozono/Ozone source:	IZO: Generador interno del calibrador TEI 49C-PS IZO: Internal Generator of the TEI 49C-PS calibrator
Suministro de aire cero/zero air supply:	IZO: Bomba externa - Gel de Sílice - Purafil.(KMnO <sub>4</sub> )-Filtro de Carbono activo-Filtro de partículas (5µm) IZO: External Pump - Silica Gel - Purafil. (KMnO <sub>4</sub> ) - Charcoal Cartridge - Particle filter (5µm)
Sistema de adquisición de datos: Data acquisition system:	Tarjeta de 12 bits; 16 Canales; Veloc. de adquisición: 1ms 12 bits A/D board, 16 channels, 1000Hz acquisition freq.
Rango de concentraciones/Concentration range:	0 - 90 ppbv.
Número de niveles de concentración: Number of concentration levels:	5 + aire cero al principio y al final. 5 + zero air at the beginning and at the end.
Niveles aproximados de concentración: Concentration levels (aprox.):	10 / 30 / 45 / 60 / 90 ppbv
Secuencia de niveles/ Level sequence:	Aleatoria/random.
Interv. temporal de promedio por nivel: Time at each level:	5 minutos / 5 minutes
Número de comparaciones: Number of comparisons:	2 por analizador / 2 per analyzer.
Conexiones / Connections	Aprox. 1.5 metros de tubo de teflón. / 1.5 m. Teflon tube.

En las siguientes tablas y gráficas se muestran los resultados de las 2 comparaciones realizadas.

The results of the 2 performed intercomparisons are shown in the following tables and graphs.

**Intercomparación 1 / Intercomparison 1**Lugar / Site: Estación SCO<sub>3</sub>P de Pilar.

Fecha / Date: 12-06-97

Analizador / Analyzer :TECO 49 #983-285 Cero experimental / Experimental Zero= 0.0 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #983-285		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.3	0.23	0.2	0.23	0.5	
2	58.8	0.29	57.6	0.24	-1.2	-2.0%
3	39.0	0.27	38.0	0.29	-1.0	-2.6%
4	9.0	0.15	9.2	0.22	0.2	2.2%
5	44.0	0.19	42.9	0.35	-1.1	-2.5%
6	89.0	0.29	86.6	0.45	-2.4	-2.7%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.967 TEI49C-PS + 0.50

**Intercomparación 2 / Intercomparison 2**Lugar / Site: Estación SCO<sub>3</sub>P de Pilar.

Fecha / Date: 13-06-97

Analizador / Analyzer :TECO 49 #983-285 Cero experimental / Experimental Zero= 0.0 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #983-285		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.5	0.17	0.3	0.27	0.8	
2	59.0	0.28	57.7	0.45	-1.3	-2.2%
3	9.5	0.16	9.6	0.41	0.1	1.0%
4	44.0	0.22	42.8	0.26	-1.2	-2.7%
5	89.0	0.29	86.4	0.37	-2.6	-2.9%
6	29.1	0.19	28.6	0.24	-0.5	-1.7%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.963 TEI49C-PS + 0.61

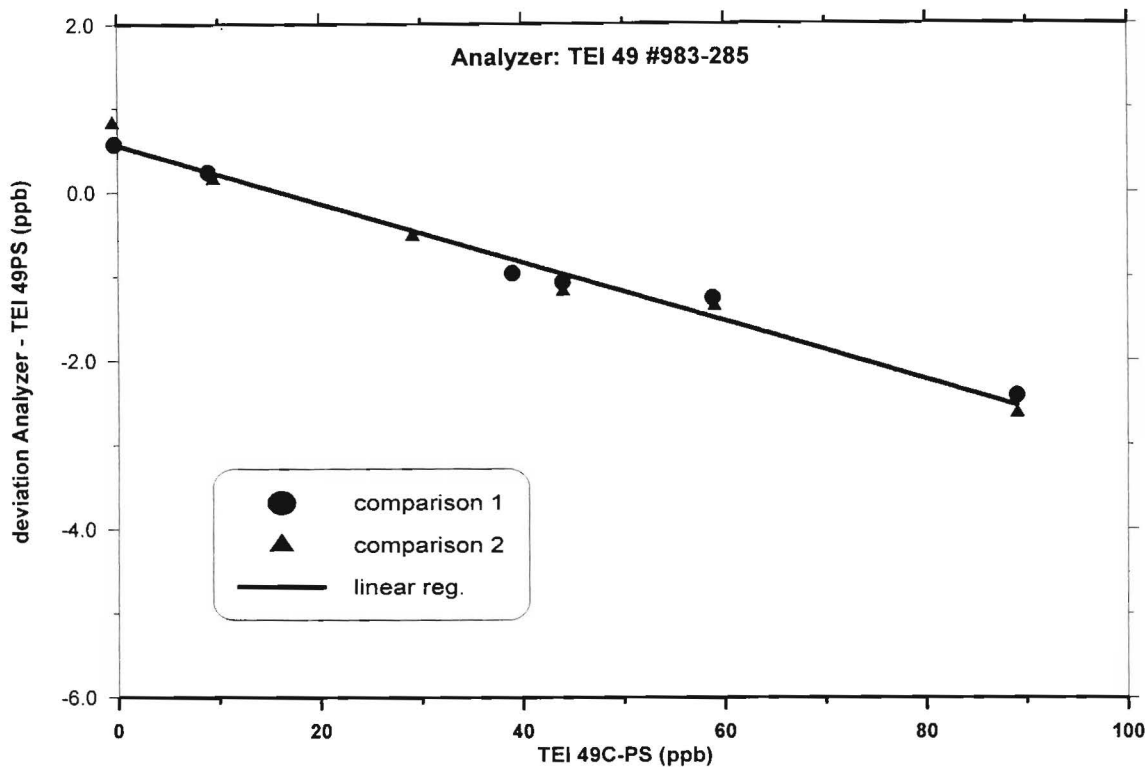


Fig. 8: Desviaciones del analizador respecto al Calibrador y Regresión lineal media.  
 Fig. 8: Deviation of the analyzer from the Calibrator and mean regression line.

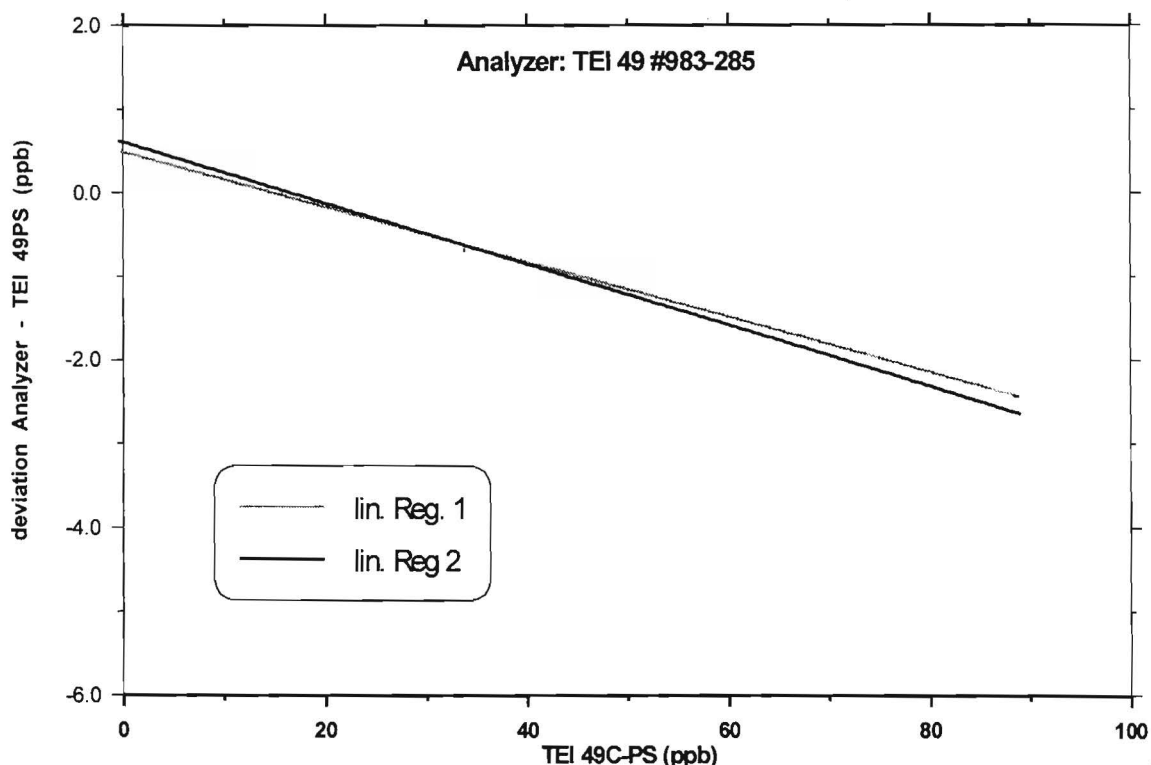


Fig. 9: Regresiones lineales individuales para las 2 comparaciones realizadas.  
 Fig. 9: Individual regression lines for the 2 performed intercomparisons.

**Intercomparación 1 / Intercomparison 1****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de Pilar.**Fecha / Date:** 12-06-97**Analizador / Analyzer:**TECO 49 #54577-300 Cero experimental / Experimental zero= 1.0 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #54577-300		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.4	0.20	0.4	0.88	0.8	
2	58.9	0.24	58.6	0.74	-0.3	-5.1%
3	29.0	0.22	29.0	0.52	0.0	0.0%
4	8.8	0.23	9.1	0.72	0.3	3.4%
5	44.0	0.18	43.7	0.51	-0.3	-0.7%
6	89.0	0.30	88.1	0.84	-0.9	-1.0%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.983 TEI49C-PS + 0.57

**Intercomparación 2 / Intercomparison 2****Lugar / Site :** Estación SCO<sub>3</sub>P de Pilar.**Fecha / Date:** 13-06-97**Analizador / Analyzer:**TECO 49 #54577-300 Cero experimental / Experimental zero= 1.0 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #54577-300		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.5	0.17	0.3	0.82	0.8	
2	59.0	0.28	58.1	0.81	-0.9	-1.5%
3	9.5	0.16	9.8	0.63	0.3	3%
4	44.0	0.22	43.4	0.68	-0.6	-1.4%
5	89.0	0.29	87.8	0.53	-1.2	-1.3%
6	29.1	0.19	28.9	0.76	-0.2	-0.7%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.977 TEI49C-PS + 0.59

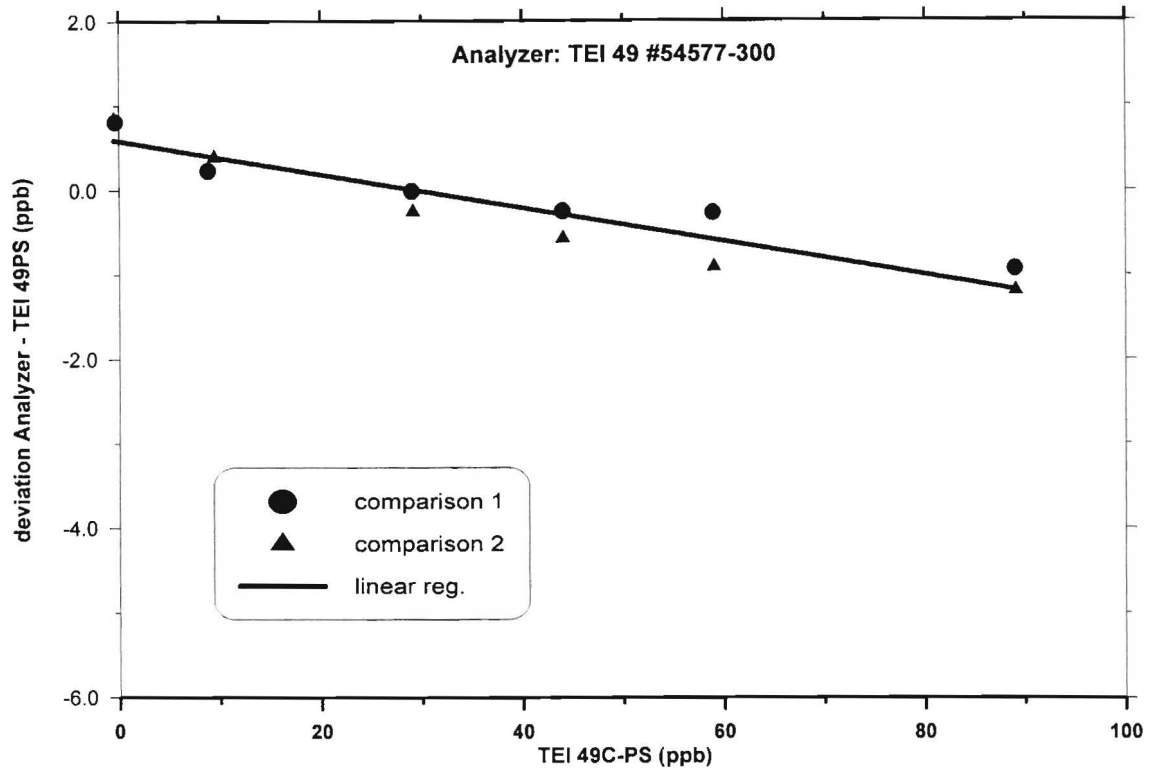


Fig. 10: Desviaciones del analizador respecto al Calibrador y Regresión lineal media.  
 Fig. 10: Deviation of the analyzer from the Calibrator and the Mean regression line.

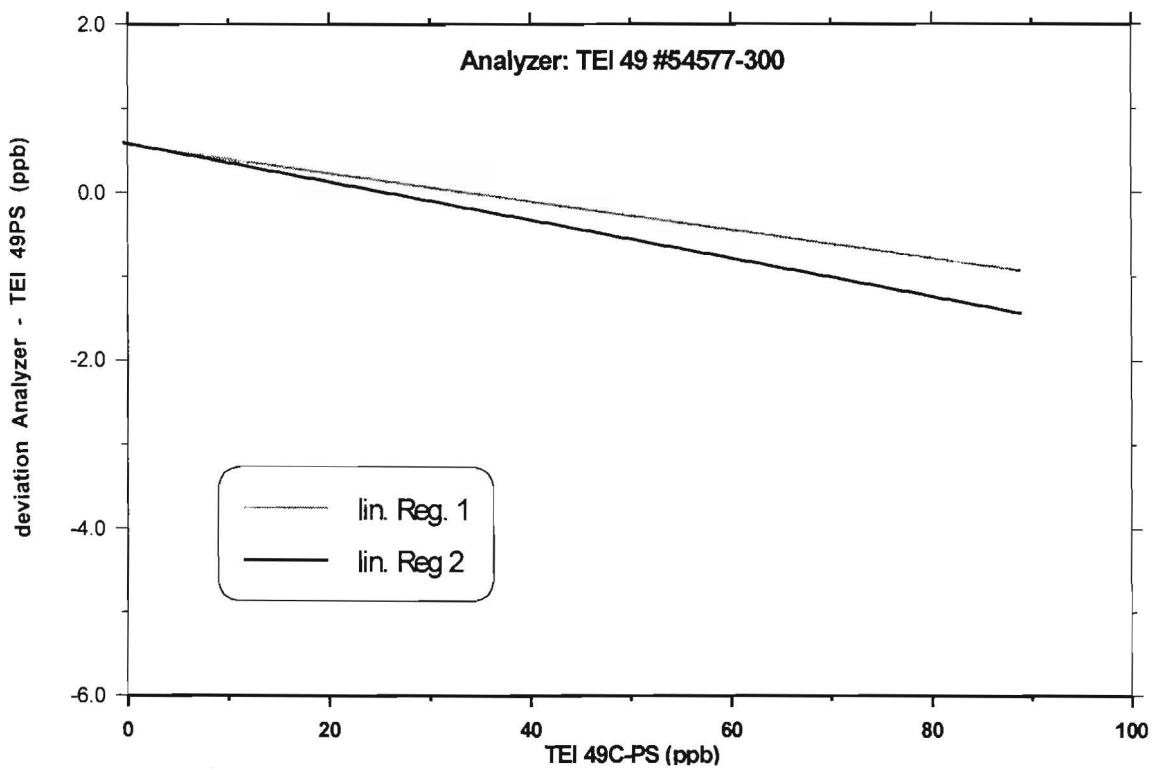


Fig. 11: Regresiones lineales individuales para las 2 comparaciones realizadas.  
 Fig. 11: Individual regression lines for the 2 performed intercomparisons.

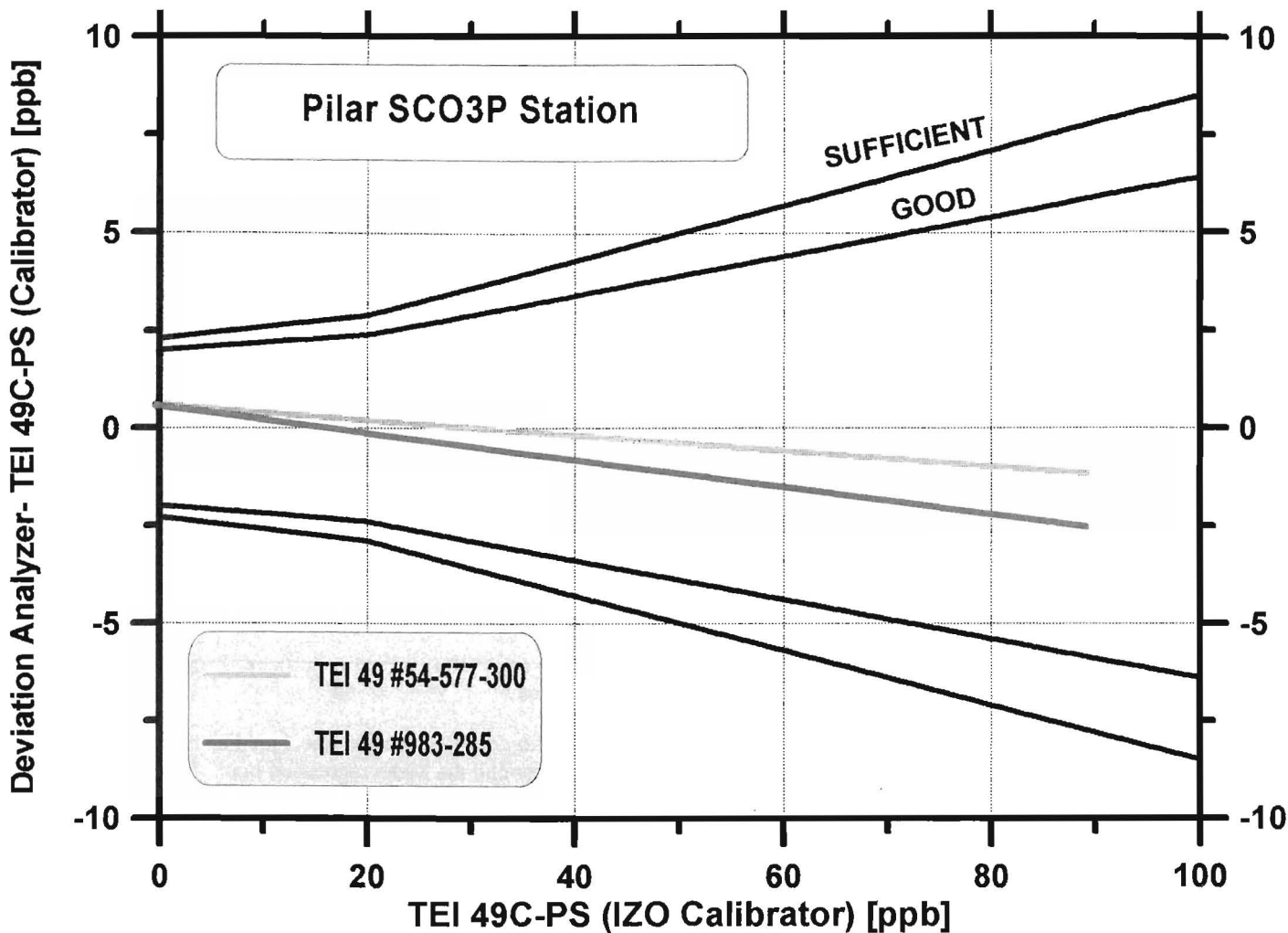


Fig. 12: Rectas de regresión lineal media para ambos analizadores y criterios de confianza.  
 Fig. 12: Average Regression lines for both analyzers and assessment criteria.

Las ecuaciones de las rectas de regresión medias para ambos equipos son las siguientes:

The average regression line equations for both instruments are the following:

TECO 49 #983-285:

$$TECO\ 49 = 0.965\ TEI49C-PS + 0.56\ ppb$$

Coef. de correlación  $r^2$  / Correlation Coef.: 0.999

Valor medio de los residuos / Residual mean value: 0.04 ppbv

**TECO 49 #54577-300:**

$$\text{TECO 49} = 0.980 \text{ TEI49C-PS} + 0.58 \text{ ppb}$$

Coef. de correlación  $r^2$  / Correlation coef.: 0.999

Valor medio de los residuos / Residual mean value: 0.06 ppbv

**Comentarios:**

La pequeña dispersión observada entre los puntos representados y las rectas de regresión, así como la gran similitud entre las pendientes de éstas para cada analizador, indican que las comparaciones son satisfactorias.

Ambos equipos cumplen los criterios de confianza como "buenos" en el rango de concentraciones utilizado (0 - 90 ppb). Dado que los resultados nos muestran un mejor funcionamiento del analizador TECO 49 #54577-300, se recomienda mantener éste como analizador principal y utilizar el TECO 49 #983-285 como equipo de referencia.

**Comments:**

The small residuals and the fact that individual slopes corresponding to different runs are quite similar indicate that comparisons are satisfactory.

Both instruments fulfil the assessment criteria as "Good" over the tested range (0-90ppb). As the results show, a better behavior of TECO 49 #54577-300 is observed. So, it is recommended to maintain this instrument as the main analyzer and the TECO 49 #983-285 as the reference one.



## 6. ESTACIÓN SCO<sub>3</sub>P DE LA QUIACA.

### 6.1. Características generales.

La estación se encuentra ubicada en el observatorio Geomagnético y Meteorológico de la ciudad de La Quiaca (Lat: 22° 06' 13" S ; Lon: 65° 36' 00" W), al Norte de la provincia de Jujuy en la Puna argentina. El observatorio se encuentra a 3483m. sobre el nivel del mar en un terreno cercado de aproximadamente 36000m<sup>2</sup>, siendo la vegetación muy escasa en el entorno del mismo. Junto a éste existe una vía abierta al tráfico con intenso tránsito de vehículos. La estación principal de autobuses de La Quiaca se encuentra emplazada justo al lado de la estación.

## 6. LA QUIACA SCO<sub>3</sub>P STATION.

### 6.1. Site Characteristics.

The station is located in La Quiaca Meteorological and Geomagnetic Observatory (Lat: 22° 06' 13" S ; Lon: 65° 36' 00" W). La Quiaca city is situated at the North of Jujuy province in the Argentinean "Puna". The observatory is at an altitude of a 3483m. a.s.l. within an enclosure of about 36000m<sup>2</sup>. The vegetation in the surrounding area is very sparse. Close to the Station there is a street open to public traffic and sometimes an intense traffic can be observed. The main bus stop of the city is located just opposite the observatory.



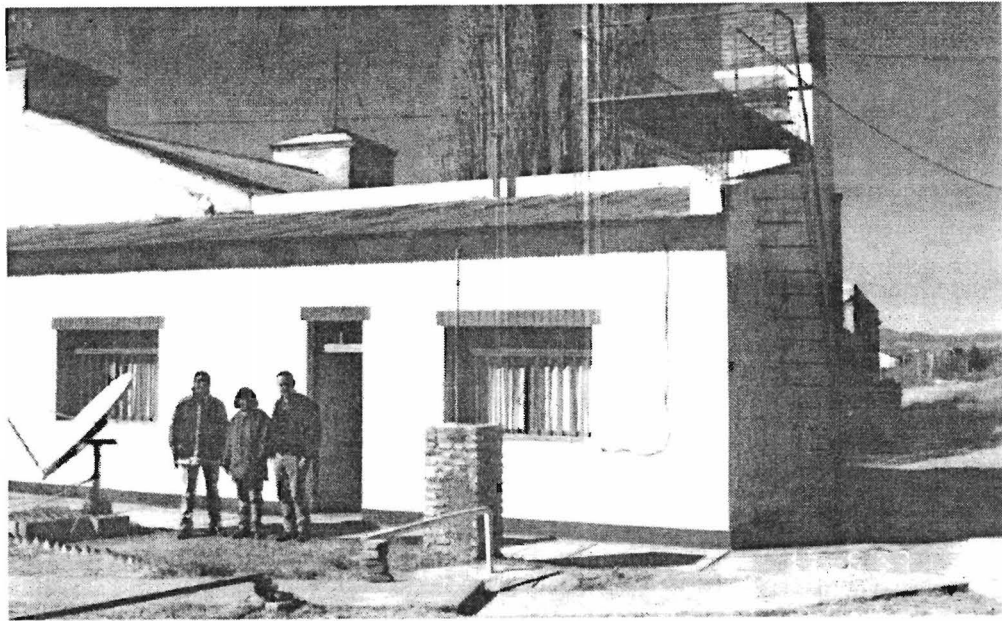


Fig 13: Vistas generales del Observatorio de La Quiaca y del edificio que alberga la estación SCO<sub>3</sub>P.  
Fig 13: General views of La Quiaca SCO<sub>3</sub>P Station (above), and the building housing the Ozone analyzer (below).

**6.2. Operadores.**

En el siguiente cuadro se muestran las funciones del personal responsable del programa de medida de Ozono superficial:

**6.2. Operators.**

The following table shows the structure of the staff involved in the surface Ozone measurements as well as their tasks:

Juan Miguel Fernández, de	Jefe del Observatorio Geomagnético y Meteorológico de La Quiaca.
Victor Hugo Gimenez,	Jefe de la estación SCO <sub>3</sub> P
<b>Operadores:</b>	
Elizabeth Rosana Tejerina,	Operadora de la estación SCO <sub>3</sub> P
Beatriz Virginia Medrano,	Operadora de la estación SCO <sub>3</sub> P
Jorge Silvano Velázquez,	Operador de la estación SCO <sub>3</sub> P

Los operadores de la estación trabajan en ella desde Marzo de 1994. El Jefe de la estación SCO<sub>3</sub>P lo hace desde Diciembre de 1996.

Los operadores de la estación Elizabeth Rosana Tejerina, Beatriz Virginia Medrano y Jorge Silvano Velázquez asistieron a un curso de capacitación para la operación de equipos de medida de Ozono Superficial en el Observatorio de Pilar (Córdoba) del 9 al 22 de Diciembre de 1995. Así mismo Elizabeth Rosana Tejerina asistió al "Seminario de monitoreo de Ozono en el Cono Sur" en Santiago de Chile, del 28 de Noviembre al 6 de Diciembre de 1996.

Operators are working at the station since March 1994. The SCO<sub>3</sub>P Station Chief is at the observatory since December 1996.

The operators Elizabeth Rosana Tejerina, Beatriz Virginia Medrano y Jorge Silvano Velázquez attended a training course for the operation of surface Ozone analyzers at Pilar Observatory (Córdoba) from December 9<sup>th</sup> to 22<sup>th</sup>, 1995. In addition, Elizabeth Rosana Tejerina attended the workshop: "South Cone Ozone Monitoring", at Santiago de Chile from November 28<sup>th</sup> to December 6<sup>th</sup> (1996).

**6.3. Sistema de entrada de aire.**

La toma de aire para el analizador de Ozono se encuentra a 5 metros por encima del analizador y a escasos centímetros de la pared Oeste de la estación.

En el extremo de la toma de aire un embudo invertido conectado a un tubo de teflón PFA de ¼" impide la entrada de agua en el equipo. El tiempo de residencia es de aproximadamente 18 seg.

El filtro de teflón para evitar la entrada de partículas se sustituye cada 2 semanas.

**Comentarios:**

Durante la inspección de la toma de aire se estimó que no era adecuada la localización de ésta debido a que se encontraba a escasa distancia a la pared Oeste de la estación. Esta circunstancia puede provocar contaminación en la muestra de aire (Report No. 97 OMM) por lo que se decide instalar de nuevo la toma de aire 1m. por encima de la terraza de la estación. Después de este cambio la longitud del sistema de entrada de aire es de 7 m.

Todo el sistema de entrada de aire estaba limpio y libre de polvo. Los materiales utilizados en el sistema de entrada de aire son adecuados para el análisis de Ozono. El tiempo de residencia de la muestra de aire en el sistema de entrada es así mismo aceptable. La frecuencia actual de sustitución del filtro de partículas es adecuada.

**6.3. Air inlet System.**

The air inlet system for the Ozone analyzer is located 5 meters above the ground on the roof of the building housing the equipment. The inlet is installed very close at the West wall of the station.

An inverse funnel connected to a ¼ PFA teflon tube is installed few centimeters from the air inlet. This design avoid water to get into the analyzer. The estimated residence time of ambient air is about 18 seconds. It was calculated taking into account an air flow of 1 liter/minute.

The teflon particle filter installed close to the inlet is replaced every 2 weeks.

**Comments:**

During this audit, the air inlet location was considered inappropriate due to the possible effect of the wall. This circumstance might pollute the ambient air to be analyzed (Report No. 97 WMO). Therefore, it was suggested to move the inlet 1 meter above the flat platform on the roof of the Station. After this change, the air inlet system length was increased to 7 meters.

The whole air inlet system including the rain protection was clean and free of dust. The inlet system's construction materials are adequate for Ozone analysis. The sample residence time in the air inlet system is also acceptable. The current schedule for the teflon filter replacement is considered appropriate.

El problema más importante en cuanto a la toma de aire es que se encuentra situada a unos 30 m. de la terminal principal de autobuses de La Quiaca, por lo que las medidas de ozono están sin duda afectadas durante el horario de operaciones de dicha terminal de autobuses (provocando una destrucción neta de ozono durante la mayor parte del tiempo). Para solventar en parte este problema existen dos posibilidades:

- 1· Considerar solo aquellos valores obtenidos en el tiempo en que la estación de autobuses no está operativa.
- 2· Trasladar el analizador de ozono a un lugar suficientemente alejado de la estación de autobuses y de la vía abierta al tráfico.

**6.4. Instrumentación.**

Las características del analizador dedicado a la medida de Ozono se describen en el siguiente cuadro:

The most important problem concerning to the air inlet is the closeness of La Quiaca main bus stop. The distance between the inlet and the bus stop is about 30 meters. Therefore, there is no doubt that this circumstance is affecting the Ozone measurements (net ozone destruction due to vehicles pollution). In order to solve this problem there are two possibilities:

- 1· To consider only the Ozone measurements recorded during the periods of time when the bus stop is not in operation.
- 2· To move the Ozone analyzer to another location farther enough from the bus stop and the street, assuring clean air during most of time.

**6.4. Instrumentation.**

The analyzer's characteristics are shown in the following table:

<b>Tipo /Type:</b>	TEI 49 Model 003 #49-49981-285
<b>Método / Method:</b>	Fotometría UV/ UV Photometry
<b>Uso / Use:</b>	Instrumento principal / Principal instrument.
<b>Desde / From:</b>	14-01-1996
<b>Rango / Range:</b>	0-100 ppb
<b>Sal. Analog/Analog output:</b>	0-5V
<b>Electronic "offset"</b>	5.5 ppb

Para obtener el valor del "offset" electrónico se utiliza una bomba externa y un filtro de Carbono activo.

In order to obtain the electronic offset value, the external pump and the activated charcoal cartridge is used.

**Comentarios:**

El equipo está sometido a fuertes oscilaciones térmicas diurnas debido al particular clima de la región y al hecho de no existir ningún sistema de acondicionamiento térmico de la habitación en donde está instalado. Durante los días que duró la auditoría se llegaron a registrar temperaturas mínimas de aproximadamente  $-7^{\circ}\text{C}$  y máximas de  $18^{\circ}\text{C}$  en el mismo día. Según el manual del equipo, el rango de temperaturas aceptables es de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ . La intensidad de la radiación monocromática (254 nm.) emitida por la lámpara de Mercurio es muy sensible a la temperatura de la fuente. Aunque los detectores utilizan medidas de referencia para la determinación de la concentración de Ozono, la precisión de las medidas puede mejorar significativamente manteniendo la fuente a temperatura constante (Paur et al., 1979). Por lo tanto se recomienda la instalación urgente de un sistema de acondicionamiento térmico en la estación.

El rango de medida de los equipos era de 0 a 1000 ppbv antes de esta inspección. Con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento de la resolución en la salida analógica de los equipos se cambió el rango de éstos a 0-100ppbv. Este cambio implica que los datos de salida deben ser divididos por 10 para obtener las concentraciones de Ozono en ppbv.

**6.5. Operación y mantenimiento.**

Se realizan periódicamente las siguientes tareas de mantenimiento:

-Limpieza del sistema de entrada de aire cuando es necesario.

-Renovación del filtro de partículas situado próximo a la entrada de aire en la terraza del observatorio cada 15 días.

**Comments:**

The equipment suffers strong daily thermal oscillations due to the special climate characteristics of this region. In spite of this, there is not any system to control the thermal oscillation in the room housing the analyzer. During the days the Station was inspected, temperature reached minimum values of about  $-7^{\circ}\text{C}$  and maximum of  $18^{\circ}\text{C}$  at the same day. According to the equipment manual, the adequate temperature range for the correct operation of the instrument is from  $0^{\circ}\text{C}$  to  $45^{\circ}\text{C}$ . The intensity of the monochromatic UV radiation (254 nm.) is very sensitive to the source temperature. Although the detectors use reference measurements to obtain the Ozone concentration values, a significant improvement of measurements accuracy can be reached maintaining ambient temperature stable, (Paur et al., 1979). Therefore, it is recommended to urgently install a system to control the room temperature.

Before this audit, the range mode in the analyzers was 0 - 1000 ppbv. To improve the resolution obtained in the analog output of the instruments, the range was changed to 0 - 100 ppbv. This modification means that output data must be divided by 10 in order to obtain the Ozone mixing ratio in ppbv.

**6.5. Operation and Maintenance.**

The following maintenance tasks are periodically performed:

-Cleaning of the air inlet system including the inverse funnel on the roof if necessary.

-Replacement of the particle filter installed close to the air inlet on the roof every 15 days.

-Medida de span's y "offset" instrumental: 2 a la semana.

-Los valores de los span's son: Equipo #49-49981-285: 158 ppbv y 50 ppb

-Mensualmente se realiza un chequeo de valores fijos de concentración de Ozono con un generador externo.

### Comentarios:

Es conveniente realizar una limpieza de las celdas de absorción del equipo cada 3 meses.

A partir de esta auditoria se cambiaron los span's del equipo a los siguientes valores: 15 ppbv y 50ppbv. Estos valores están más acordes con el rango de medida de Ozono superficial en la estación.

Se recomienda realizar periódicamente una comparación multipunto del instrumento utilizando para ello el generador externo existente en la estación.

Se considera suficiente realizar una medida semanal de span's y aire cero.

Debido a la gran dependencia de los ceros con la temperatura es necesario, en la medida de lo posible, que estos se obtengan en condiciones de temperatura similares procurando, por ejemplo, que se realicen a la misma hora. Aunque esto sería una medida provisional hasta la termostatación de la habitación.

-Span and instrumental "offset" measurements: twice a week.

-The fixed span values for the instrument #49-49981-285 are: 158 ppbv and 50 ppbv.

-A check of fixed Ozone concentrations generated by an external Ozone generator is performed every month.

### Comments:

It is recommended to perform a periodical absorption cell cleaning every 3 months.

Since this audit span values were changed to the following new values: 15 ppbv y 50ppbv. These values are in better accordance with the ambient air Ozone measurement range at the site.

It is recommended to perform periodical multipoint intercomparisons of the Ozone analyzer using the external Ozone generator available at the Station.

A weekly span and zero measurements is considered enough.

Due to the Zero measurements great dependence with the temperature, it is considered necessary, if possible, to get very stable room temperatures during the zero measurement operation. This purpose can be achieved performing these measurements at the same time, although it would be a provisional solution till the installation of the necessary system to control the room temperature.

Se ajustaron las intensidades de la lámpara en ambas celdas. Conviene vigilar periódicamente estas frecuencias y reajustarlas si fuera necesario. No fue necesario el ajuste del transductor de presión.

Los ceros deben realizarse con la bomba y el filtro de carbono activo. Es importante asegurarse de que los conectores OZONE y VENT están destapados durante esta operación para que la presión de trabajo sea la presión atmosférica.

Durante todo el periodo operativo del analizador no ha sido calibrado hasta el momento frente a un Calibrador Estándar de Transferencia.

Se considera prioritario disponer de un stock mínimo de repuestos en la estación. Son imprescindibles los siguientes:

- 2 lámparas de UV.

- 1 válvula solenoide.

- 1 conjunto completo de reparación de la bomba.

- 2 scrubbers de Ozono.

- 1 relleno de carbono activo

Lamp intensities were adjusted in both cells in order to get the correct frequencies in each detector. It is highly recommended to periodically check these frequencies and adjust the lamp, if necessary. The pressure transducer adjustment was not considered necessary.

The zero measurements should be performed using the external pump and the activated charcoal cartridge. It is important to be sure that during this operation OZONE and VENT connectors are open in order to avoid the pressure increase inside the instrument.

Up to now, the analyzer has not been calibrated against a Transfer Standard Calibrator.

A minimum spare part stock available at the Station it is highly recommended. It is considered essential the following:

-2 UV Lamps.

- 1 Solenoid Valve.

- 1 Pump repair set.

- 2 Ozone Scrubbers.

- 1 Activated charcoal fill.



**6.6. Adquisición y evaluación de datos.**

El sistema de adquisición almacena datos cada minuto y crea al final del día un fichero con datos correspondientes a diversos parámetros meteorológicos (temperatura, humedad, presión, velocidad y direc. del viento, radiación) y ozono superficial.

Los valores brutos de Ozono se corrigen restando a los mismos el último "offset" medido.

**Comentarios:**

Se recomienda utilizar el valor medio de los ceros instrumentales de la semana anterior y posterior a la medida para la corrección de los datos brutos de Ozono.

Es conveniente realizar un estudio estadístico considerando distintas situaciones características del emplazamiento de la estación (sector del que proviene la masa de aire, humedad, situación sinóptica, etc). De esta forma se pueden clasificar las situaciones según diferentes episodios tipo que caracterizan la masa de aire que invade la estación.

La validación de los datos de la estación debe tener en cuenta de manera fundamental la desviación estándar correspondiente a los valores en 15 minutos. Para ello se establecerá un umbral para ésta que depende de las condiciones particulares del emplazamiento del observatorio.

**6.6. Acquisition and Data Handling.**

The acquisition system stores one minute average Ozone data and creates a final daily file with surface Ozone data jointly with different meteorological parameters (temperature, humidity, pressure, wind direction and velocity, as well as radiation).

Raw Ozone data are corrected subtracting the last zero measurement to the Ozone values measured.

**Comments:**

In order to correct the raw Ozone data from instrumental offset, it is recommended to use the average value between the week -before value and the week-after value. The resulting average is subtracted from the raw Ozone data to obtain the corrected values.

It would be very interesting to carry out a statistical study considering different atmospheric and meteorological conditions (wind, humidity, synoptic situation, etc). So, it will be possible to classify the situations concerning different air masses coming to the Station.

Data validation should take into account the standard deviation corresponding to the 15 minutes mean Ozone values. For this purpose, a threshold for SD is necessary to be defined. This standard deviation's threshold depends on the Station particular conditions and should be defined by the responsible personnel.

**6.7. Intercomparación de los equipos de Ozono.**

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3 para la intercomparación de equipos de Ozono Superficial, se llevaron a cabo 3 intercomparaciones del instrumento frente al Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49C-PS. Los detalles de estas intercomparaciones se muestran en la siguiente tabla:

**6.7. Intercomparison of Ozone Instruments.**

Following the experimental procedure described in paragraph 3 to intercompare Ozone analyzers equipments, 3 intercomparisons, between the analyzer and the Transfer Standard Calibrator TECO 49C-PS, were performed. The following table shows the details of these intercomparisons:

Calibrador / Calibrator:	IZO: Estándar de Transferencia TEI49C-PS#56085306 IZO: Transfer Standard TEI49C-PS#56085306
Analizador / Analyzer:	TEI 49 #49-49981-285
Fuente de Ozono / Ozone source:	IZO: Generador interno del calibrador TEI 49C-PS IZO: Internal generator of the TEI 49C-PS calibrator
Suministro de aire cero: Zero-air Supplier:	IZO: Bomba externa - Gel de Sílice - Purafil.(KMnO <sub>4</sub> ) - Filtro de Carbono activo - Filtro de partículas (5µm) IZO: External pump - Silica gel - Purafil.(KMnO <sub>4</sub> ) - Charcoal cartridge - Particle filter.
Sistema de adquisición de datos: Data acquisition system:	Tarjeta de 12 bits; 16 Canales; Veloc. de adquisición: 1ms 12 bits A/D board, 16 channels, 1000 Hz acquisition freq.
Rango de concentraciones / Concentration range:	0 - 90 ppbv.
Número de niveles de concentración: Number of concentration levels:	5 + aire cero al principio y al final. 5 + zero air at the beginning and at the end.
Niveles aproximados de concentración: Concentration levels (aprox.):	10 / 30 / 45 / 60 / 90 ppbv
Secuencia de niveles / Level sequence:	Aleatoria/random.
Interv. temporal de promedio por nivel: Time at each level:	10 minutos / 10 minutes.
Número de comparaciones: Number of comparisons:	3
Conexiones / Connections:	Aprox. 1.5 metros de tubo de teflón / 1.5 m teflon tube.

En las siguientes tablas y gráficas se muestran los resultados de las 3 comparaciones realizadas.

The following tables and graphs show the results for the 3 performed comparisons:

**Intercomparación 1 / Intercomparison 1****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de La Quiaca.**Fecha / Date:** 17-06-97**Analizador / Analyzer:**TECO 49 #49981-285 **Cero experimental / Experimental zero=** 5.62 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #49981-285		Deviation from reference	
	Conc. Ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.5	0.15	-1.5	0.18	-1.0	
2	58.8	0.10	57.1	0.34	-1.8	-3.0%
3	29.0	0.19	27.8	0.17	-1.2	-4.2%
4	9.1	0.09	8.3	0.24	-0.9	-9.6%
5	43.9	0.12	42.7	0.34	-1.2	-2.7%
6	88.9	0.11	87.5	0.30	-1.5	-1.7%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.992 TEI49C-PS + -0.96

**Intercomparación 2 / Intercomparison 2****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de La Quiaca.**Fecha / Date:** 17-06-97**Analizador / Analyzer:**TECO 49 #49981-285 **Cero experimental / Experimental zero=** 5.22 ppbv

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #47306-278		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.5	0.14	0.2	0.14	0.7	
2	43.9	0.15	43.7	0.15	-0.2	-0.5%
3	28.9	0.10	29.1	0.25	0.2	0.8%
4	88.7	0.18	88.1	0.37	-0.6	-0.6%
5	58.8	0.17	58.6	0.24	-0.2	-0.3%
6	9.0	0.16	9.9	0.20	0.9	9.9%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.984 TEI49C-PS + 0.77

**Intercomparación 3 / Intercomparison 3****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de La Quiaca.**Fecha / Date:** 18-06-97**Analizador / Analyzer:**TECO 49 #49981-285 **Cero experimental / Experimental zero=** 5.74 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #49981-285		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.6	0.14	0.0	0.12	0.6	
2	44.3	0.13	44.3	0.12	0.0	0.0%
3	9.3	0.17	9.8	0.24	0.5	5.4%
4	89.1	0.11	88.6	0.24	-0.5	-0.5%
5	59.2	0.08	59.1	0.25	-0.1	-0.1%
6	29.3	0.07	29.5	0.13	0.2	<b>0.6%</b>

Recta de regresión / Regression line:      Analizador / Analyzer= 0.989 TEI49C-PS + 0.56

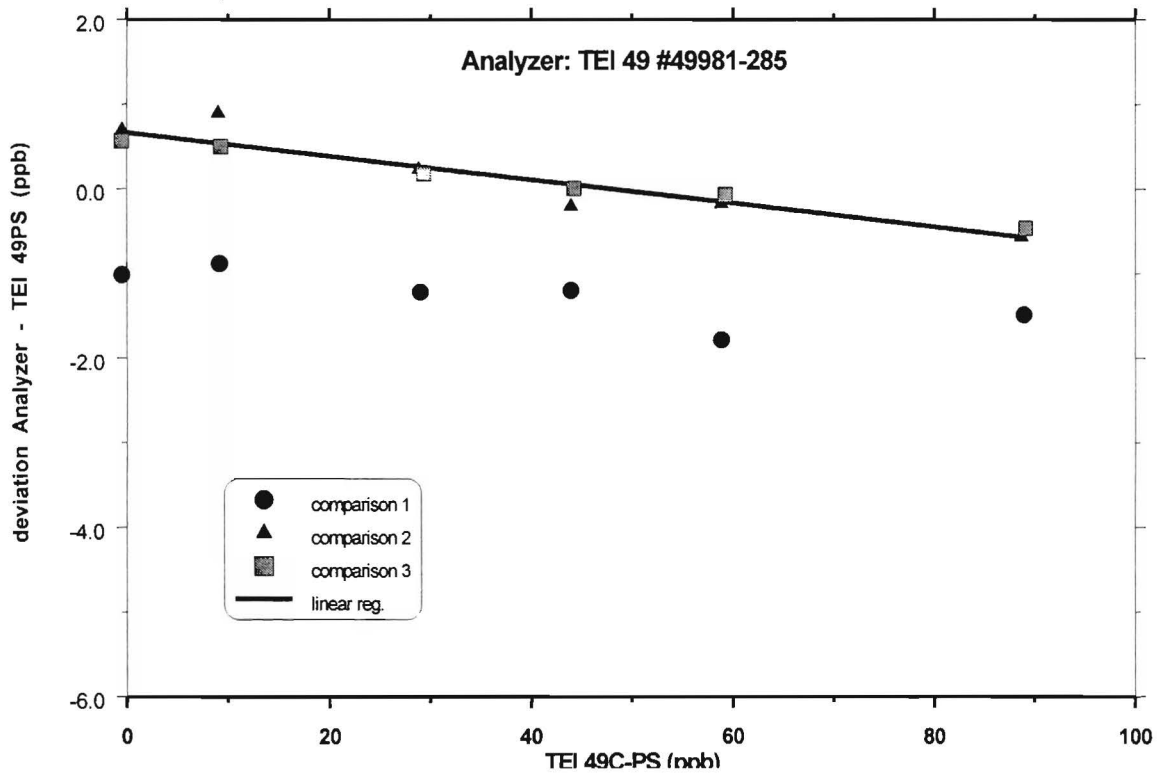


Fig. 14: Desviaciones del analizador respecto al Calibrador y Regresión lineal media.  
 Fig. 14: Deviations of the analyzer from the Calibrator and the mean regression line.

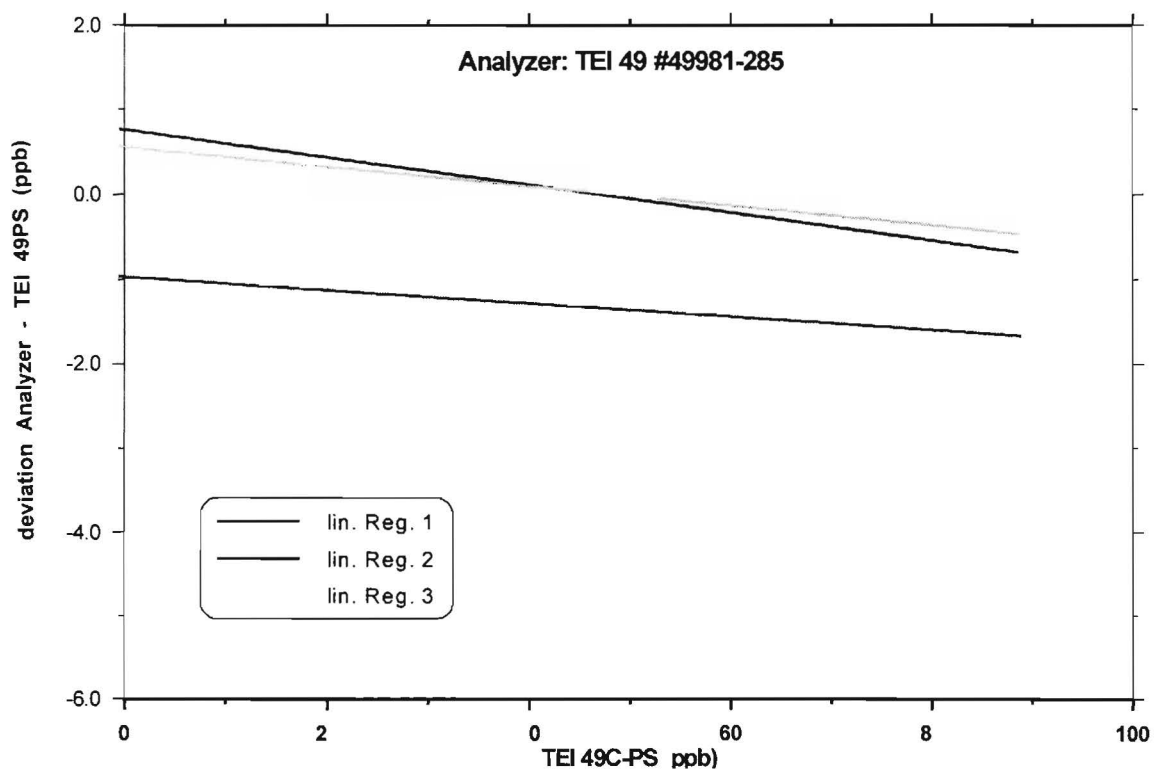


Fig. 15: Regresiones lineales individuales para las 3 comparaciones realizadas.  
 Fig. 15: Individual regression lines for the 3 performed intercomparisons.

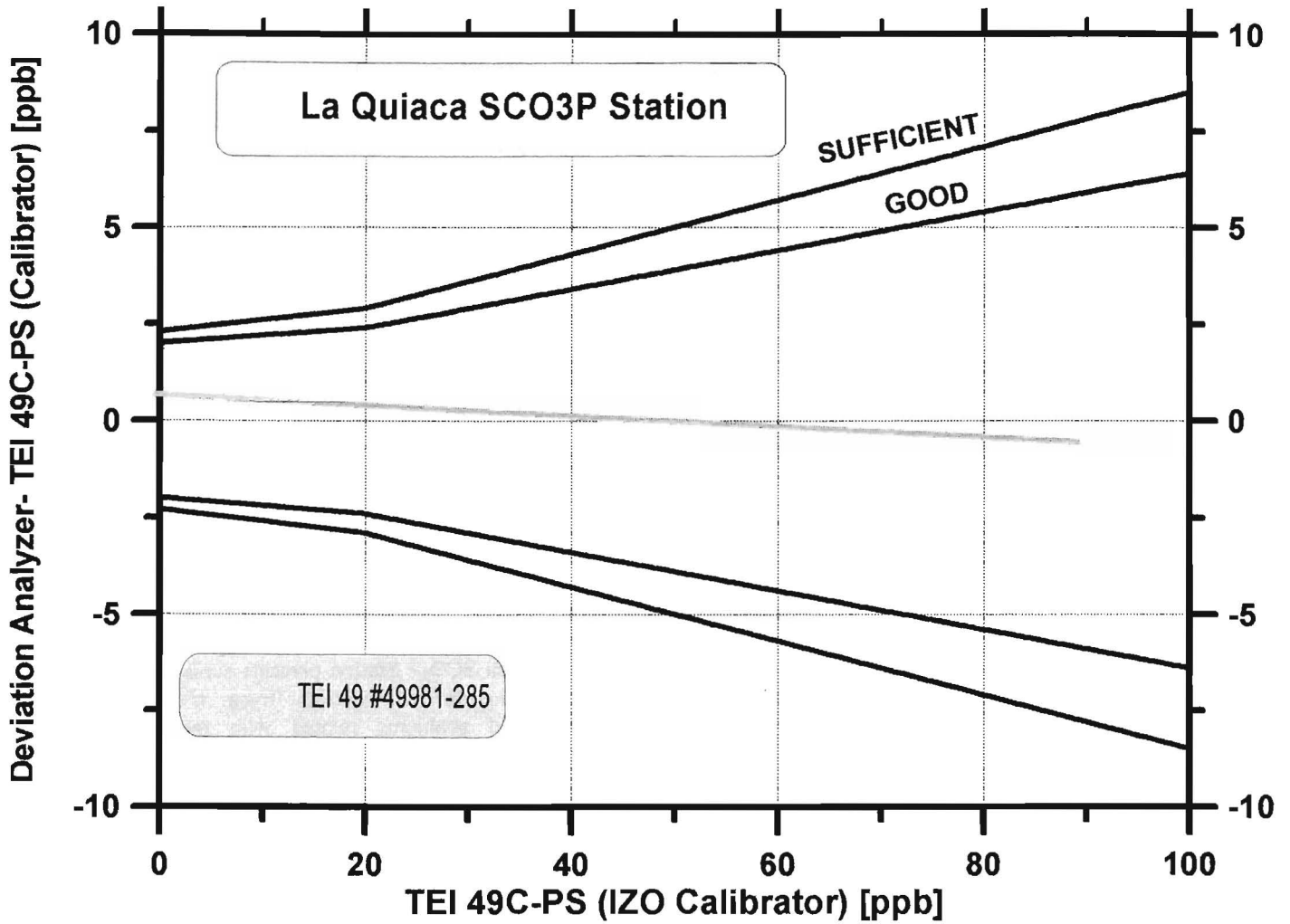


Fig. 16: Rectas de regresión lineal media para el analizador y criterios de confianza.  
 Fig. 16: Average Regression Line for the analyzer and assessment criteria.

La ecuación de la recta de regresión media es la siguiente:

The average regression line equation for the instrument is the following:

TECO 49 #49981-285:

$$\text{TECO 49} = 0.986 \text{ TEI49C-PS} + 0.66 \text{ ppb}$$

Coef. de correlación  $r^2$  / Correlation coef: 0.999

Valor medio de los residuos / Residual mean value: 0.04 ppbv

**Comentarios:**

La primera comparación no se tuvo en cuenta en la determinación de la regresión lineal media debido a que una fuga en un conector del sistema de alimentación de aire provocó medidas erróneas en toda la comparación.

La pequeña dispersión observada en los valores medidos en las comparaciones 2 y 3, así como la gran similitud entre las pendientes de estas indican que las comparaciones son satisfactorias.

El equipo cumple los criterios de confianza como "bueno" en el rango de concentraciones utilizado (0 - 90 ppb).

La estación de La Quiaca presenta serios problemas en cuanto a su ubicación ya que aunque se solventaran los problemas asociados a la cercanía de la estación de autobuses, la estación SCO<sub>3</sub>P está afectada por importantes focos de contaminación local que hace que las medidas obtenidas sean poco representativas de condiciones "de fondo" e incluso regionales. Por otro lado hay que destacar el hecho de que el entorno es ideal para este tipo de medidas siempre y cuando estén suficientemente alejadas del efecto de la ciudad.

**Comments:**

A substantial deviation between the first run and the following ones is notice. This was caused by leak at the Ozone supply connector during the first run. So, this first one was not taken into account for the average regression line calculation.

The small residuals corresponding to the second and the third runs, and the fact that individual slopes corresponding to different runs are quite similar, indicate that comparisons are satisfactory.

The most important conclusion is that the analyzer fulfil the assessment criteria as "Good" over the tested range (0 - 90 ppb).

La Quiaca SCO<sub>3</sub>P Station presents serious problems concerning to its location. Even if the above mentioned problems related with the bus stop nearness would be solved, other important local pollution focuses are affecting Ozone measurements carried out at the SCO<sub>3</sub>P station. This fact implies that measurements are not always representative of regional background conditions. On the other hand, it is important to point out that the ideal environment for this kind of measurements provided that the station emplacement is far enough from the city's effects.

## 7. ESTACIÓN SCO<sub>3</sub>P DE ASUNCIÓN.

### 7.1. Características generales.

La estación se encuentra ubicada en el Campus Universitario de la Universidad Nacional de Asunción en un laboratorio del departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Lat: 25° 19' 44''S; Lon: 57° 32' 44''; 200m. s.n.m.). En el entorno de la estación el suelo está cubierto de césped. El Campus está rodeado por vías urbanas con un tráfico denso de vehículos. El laboratorio en donde está instalado el analizador se encuentra perfectamente termostatzada (22°C).

## 7. ASUNCION SCO<sub>3</sub>P STATION.

### 7.1. Site Characteristics.

This station is located within the Asuncion University campus (Lat: 25° 19' 44''S; Lon: 57° 32' 44''; 200m. s.n.m.). The Ozone analyzer is installed in the Atmospheric Physics Laboratory (Science Faculty). The vegetation in the surrounding area is abundant consisting of grass and numerous trees. Several streets open to public traffic surround the campus. The laboratory is a spacious thermoregulated room (22°).



Fig. 17: Estación SCO<sub>3</sub>P de Asunción en el Campus de la Universidad de Asunción.  
Fig. 17: Asuncion SCO<sub>3</sub>P Station located at Asuncion National University.



## 7.2. Operadores.

En el siguiente cuadro se muestran las funciones del personal responsable del programa de medida de Ozono superficial:

## 7.2. Operators.

The structure of the staff involved in Ozone measurements is shown in the following table:

Dr. Genaro Coronel,	SCO <sub>3</sub> P Station Coordinator
<b>Operators:</b>	
Julio Cabello,	Operator.
Sonia Rojas,	Operator.
Josefina Barreto,	Operator.
Miguel Vázquez,	Maintenance and Data Analysis.

El personal responsable trabaja en la estación desde Marzo de 1996.

Josefina Barreto y Julio Cabello asistieron a un curso de capacitación para la operación de equipos de medida de Ozono superficial en el Observatorio de Pilar (Córdoba) del 18 de Marzo al 29 de Marzo de 1996 y al workshop "Instalación, operación y mantenimiento de analizadores de Ozono por fotometría UV y de equipos de medida de Ozono Total (AFO)" del 2 al 9 de Agosto de 1996 en Buenos Aires.

Sonia Rojas asistió así mismo al curso de capacitación para la operación de equipos de medida de Ozono superficial en el Observatorio de Pilar del 2 al 17 de Abril de 1997.

Todo el personal asistió al workshop que se celebró en Buenos Aires del 2 al 9 de Mayo de 1995: "Operación de estaciones de la red SCO<sub>3</sub>P, rutinas y mantenimiento" y al que tuvo lugar del 28 de Noviembre al 6 de Diciembre de 1996 en Santiago de Chile, donde se presentaron resultados preliminares de las medidas efectuadas en esta estación.

Personal involved is working at the Station since March 1996.

Josefina Barreto and Julio Cabello attended a training course for the operation of Ozone analyzers equipments at Pilar Observatory (Córdoba) from 18<sup>th</sup> to 29<sup>th</sup> March, 1996. They also attended the Workshop "Installation, Operation and Maintenance of UV Photometric Ozone Analyzers and AFO instruments for Total Ozone Measurements". From 2<sup>nd</sup> to 9<sup>th</sup> August 1996 (Buenos Aires).

Sonia Rojas attended a training course for the operation of Ozone Analyzers at the Pilar Observatory from 2<sup>nd</sup> to 17<sup>th</sup> April, 1997.

All the involved staff attended the Workshop: "SCO<sub>3</sub>P Stations Operation: Maintenance Routines" which took place at Buenos Aires from 2<sup>nd</sup> to 9<sup>th</sup> May 1995. They also attended the Workshop at Santiago de Chile from 28<sup>th</sup> November to 6<sup>th</sup> December 1996. At this Workshop, preliminary results obtained at the Station since the establishment of the SCO<sub>3</sub>P network were presented.

En Junio de 1996 Mario Munar (Estación de Pilar, Argentina) impartió un curso de entrenamiento a los operadores de la estación en la operación del analizador de Ozono superficial.

In June 1996, Mario Munar (Pilar Observatory, Argentina) gave a training course to the station operators for the Ozone analyzer operation.

### 7.3. Sistema de entrada de aire.

### 7.3. Air inlet System.

La toma de aire para el analizador de Ozono se encuentra a 5 metros por encima del analizador y a 1 m. aproximadamente por encima de la terraza de la estación.

The air inlet is located 5 meters above the ground and 1 meter above the laboratory roof.

Un embudo invertido evita la entrada de agua en el analizador. El material utilizado en el sistema de entrada de aire es teflón y acero inoxidable.

An inverse funnel connected to a ¼" PFA teflon tube avoids water to get into the instrument. The material used is PFA teflon and stainless steel .

El tiempo de residencia de la muestra es de aproximadamente 18 seg.

The residence time of the ambient air was estimated in 18 seconds taking into account an air flow of 1 liter/minute .

El filtro de teflón para evitar la entrada de partículas se sustituye cada 7 días.

The teflon particle filter is replaced every 7 days .

### Comentarios:

### Comments:

Todo el sistema de entrada de aire estaba limpio y libre de polvo. Los materiales utilizados en el sistema de entrada de aire son adecuados para el análisis de Ozono. El tiempo de residencia de la muestra de aire en el sistema de entrada es así mismo aceptable. La frecuencia actual de sustitución del filtro de partículas es adecuada.

The whole air inlet system was clean and free of dust. The inlet system's construction materials are adequate for Ozone analysis. Residence time of the sample in the inlet system is also acceptable. The current time schedule for the replacement of the teflon filters is considered appropriate.

**7.4. Instrumentación.**

Las características del analizador dedicado a la medida de Ozono se describen en el siguiente cuadro:

<b>Tipo / Type</b>	TEI 49 Model 003 #53-663-279
<b>Método / Method</b>	Fotometría UV/UV Photometry
<b>Uso / Use</b>	Instrum. Principal / Principal Instrum.
<b>Desde / From</b>	20-06-1996
<b>Rango / Range</b>	0-100 ppb
<b>Sal. Analog./Analog output</b>	0-5V
<b>Electronic "offset"</b>	0.6 ppbv (aprox.)

Para obtener el valor del "offset" electrónico se utiliza una bomba externa y un filtro de Carbono activo.

**Comentarios:**

El rango de medida de los equipos era de 0 a 1000 ppbv antes de esta inspección. Con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento de la resolución en la salida analógica de los equipos se cambió el rango de estos a 0-100ppbv. Este cambio implica que los datos de salida deben ser divididos por 10 para obtener las concentraciones de Ozono en ppbv.

**7.5. Operación y mantenimiento.**

Se realizan periódicamente las siguientes tareas de mantenimiento:

-Limpieza del sistema de entrada de aire cuando es necesario.

**7.4. Instrumentation.**

Ozone analyzer characteristics are shown in the following table:

In order to obtain the electronic offset value, the external pump and the activated charcoal cartridge is used.

**Comments:**

The measurement range was 0-1000 ppbv before this audit. In order to improve the resolution obtained in the analog output of the instruments, the range was changed to 0-100ppbv. This modification means that output data must be divided by 10 in order to obtain the Ozone mixing ratio in ppbv.

**7.5. Operation and Maintenance.**

Periodically, the following maintenance tasks are carried out:

-Cleaning of air inlet system, if necessary.

-Renovación semanal del filtro de partículas situado próximo a la entrada de aire en la terraza del observatorio.

-Medida de span's y "offset" instrumental: 1 a la semana.

-Los valores de los span's son:

Equipo #53-663-279: 161 ppbv y 55 ppb

-Mensualmente se realiza un chequeo de valores fijos de concentración de Ozono con un generador externo.

-Ajuste de frecuencias y limpieza de celdas cuando es necesario.

### Comentarios:

A partir de esta auditoria se cambiaron los span's del equipo a los siguientes valores: 15 ppbv y 50ppbv. Estos valores son más acordes con el rango de medida de Ozono superficial en la estación.

Se recomienda realizar periódicamente una comparación multipunto del instrumento, utilizando para ello el generador externo existente en la estación.

Se considera suficiente realizar una medida semanal de span's y aire cero.

Los ceros deben realizarse con la bomba y el filtro de carbono activo. Es importante asegurarse de que los conectores OZONE y VENT están destapados durante esta operación para que la presión de trabajo sea la presión atmosférica.

-Replacement of the particle filter installed close to the air inlet on the roof every 7 days.

-Span and instrumental offset measurements are performed once a week.

-Span values:

Equipo #53-663-279: 161 ppbv and 55 ppb

-A monthly check of fixed Ozone values is performed with an external Ozone generator available at the station.

-Frequencies adjustment and cells cleaning is performed when necessary.

### Comments:

Since this audit the new span values are the following: 15 ppbv and 50ppbv. These values are in better accordance with the ambient air Ozone measurement range at the location of the station.

It is recommended to perform a periodical multipoint calibration of the instrument using, for this purpose, the external Ozone generator available at the station.

A span and zero check once a week is considered enough.

Zero measurements need to be performed using the pump and the activated charcoal cartridge. It is important to assure that the air outlets OZONE and VENT are open during this operation. Thus, the working pressure will be the actual atmospheric pressure.

Durante todo el periodo operativo de los analizadores no han sido calibrados hasta el momento frente a un Calibrador Estándar de Transferencia.

During the whole operating period, the analyzer has not been calibrated using a Transfer Standard Calibrator.

Se considera prioritario disponer de un stock mínimo de repuestos en la estación. Son imprescindibles los siguientes:

A minimum spare part stock available at the Station is highly recommended. It is considered essential the following items:

- 2 lámparas de UV.

- 2 UV lamps.

- 1 válvula solenoide.

- 1 Solenoid Valves.

- 1 conjunto completo de reparación de la bomba.

- 1 Pump repair set.

- 2 scrubbers de Ozono.

- 2 Ozone Scrubbers.

- 1 relleno de carbono activo

- 1 Activated charcoal fill.

#### 7.6. Adquisición y evaluación de datos.

#### 7.6. Acquisition and Data Handling.

El sistema de adquisición almacena datos cada minuto y crea al final del día un fichero con datos correspondientes a diversos parámetros meteorológicos (temperatura, humedad, presión, velocidad y dirección del viento, radiación) y ozono superficial.

The acquisition system stores one-minute average data and creates a final file containing data corresponding to the different meteorological parameters (temperature, humidity, pressure, wind data, radiation) in addition to surface Ozone.

**Comentarios:**

Se recomienda utilizar el valor medio de los ceros instrumentales de la semana anterior y posterior a la medida para la corrección de los datos brutos de Ozono.

Es conveniente realizar un estudio estadístico considerando distintas situaciones características del emplazamiento de la estación (sector del que proviene la masa de aire, humedad, situación sinóptica, etc). De esta forma se pueden clasificar las situaciones según diferentes episodios tipo que caracterizan la masa de aire que invade la estación.

La validación de los datos de la estación debe tener en cuenta de manera fundamental la desviación estándar correspondiente a los valores en 15 minutos. Para ello se establecerá un umbral para ésta que depende de las condiciones particulares del emplazamiento del observatorio.

**Comments:**

In order to correct the raw Ozone data from instrumental offset, it is recommended to use the average value between the week-before value and the week-after value. The resulting average is subtracted from the raw Ozone data to obtain the corrected values.

It would be very interesting to carry out a statistical study considering different atmospheric and meteorological conditions (wind direction, humidity, synoptic situation, etc). Thus, it will be possible to classify the situations concerning the different air masses.

Data validation should take into account the standard deviation corresponding to 15 minutes mean Ozone values. For this purpose, a threshold for SD is necessary to be defined. This standard deviation's threshold depends on the Station particular conditions and should be defined by the responsible personnel.

**7.7. Intercomparación de los equipos de Ozono.**

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3 para la intercomparación de equipos de Ozono Superficial, se llevaron a cabo 2 intercomparaciones del instrumento frente al Calibrador Estándar de Transferencia TECO 49C-PS. Los detalles de estas intercomparaciones se muestran en la siguiente tabla:

**7.7. Intercomparison of Ozone Instruments.**

Following the experimental procedure described in paragraph 3 to intercompare Ozone analyzers equipments, 2 intercomparisons between the instrument and the Standard Calibrator TECO 49C-PS were performed. The details of these intercomparisons are showed in the following table:

Calibrador / Calibrator:	IZO: Estándar de Transferencia TEI49C-PS#56085306 IZO: Transfer Standard TEI49C-PS#56085306
Analizador / Analyzer:	TEI #53-663-279
Fuente de Ozono / Ozone source:	IZO: Generador interno del calibrador TEI 49C-PS IZO: Internal generator of the TEI 49C-PS calibrator
Suministro de aire cero: Zero-air Supplier	IZO: Bomba externa - Gel de Sílice - Purafil (KMnO <sub>4</sub> ) - Filtro de Carbono activo - Filtro de partículas (5µm) IZO: External pump - Silica gel - Purafil (KMnO <sub>4</sub> )
Sistema de adquisición de datos: Data acquisition system	Tarjeta de 12 bits; 16 Canales; Veloc. de adquisición: 1ms 12 bits A/D board, 16 channels, 1000 Hz acquisition freq.
Rango de concentraciones / Concentration range:	0 - 90 ppbv.
Número de niveles de concentración: Number of concentration levels:	5 + aire cero al principio y al final. 5 + zero air at the beginning and at the end.
Niveles aproximados de concentración: Concentration levels (aprox.)	10 / 30 / 45 / 60 / 90 ppbv
Secuencia de niveles: Level sequence:	Aleatoria / Random.
Interv. temporal de promedio por nivel: Time at each level:	10 minutos / 10 minutes.
Número de comparaciones: Number of comparisons:	3
Conexiones: / Conexions:	Aprox. 1.5 metros de tubo de teflón. / 1.5 m. Teflon tube.

En las siguientes tablas y gráficas se muestran los resultados de las 2 comparaciones realizadas.

The following tables and figures show the results corresponding to the 3 performed intercomparisons:

**Intercomparación 1 / Intercomparison 1****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de Asunción.**Fecha / Date:** 21-06-97**Analizador / Analyzer :**TECO 49 #53663-279 Cero experimental / Experimental zero= 0.83 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #165-53663-279		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.4	0.07	-0.6	0.10	-0.2	
2	59.3	0.21	58.4	0.19	-0.9	-1.6%
3	29.3	0.14	28.6	0.15	-0.7	-2.4%
4	9.6	0.17	9.0	0.29	-0.6	-6.2%
5	44.2	0.10	43.3	0.18	-0.9	-2.1%
6	89.1	0.20	87.7	0.35	-1.4	-1.5%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.989 TEI49C-PS + -0.35

**Intercomparación 2 / Intercomparison 2****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de Asunción.**Fecha / Date:** 23-06-97**Analizador / Analyzer :**TECO 49 #53663-279 Cero experimental / Experimental zero= 0.68 ppbv

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #165-53663-279		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.3	0.13	-0.6	0.06	-0.2	
2	44.2	0.11	43.2	0.17	-1.0	-2.2%
3	29.1	0.12	28.2	0.26	-0.9	-3.1%
4	89.0	0.20	87.7	0.31	-1.3	-1.5%
5	59.1	0.13	58.1	0.21	-1.0	-1.7%
6	9.1	0.09	8.5	0.23	-0.6	-6.7%

Recta de regresión / Regression line: Analizador / Analyzer= 0.989 TEI49C-PS + -0.43



**Intercomparación 3 / Intercomparison 3****Lugar / Site:** Estación SCO<sub>3</sub>P de Asunción.**Fecha / Date:** 23-06-97**Analizador / Analyzer:**TECO 49 #53663-279 Cero experimental / Experimental zero= 0.2 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS		Analyzer TE49 #165-53663-279		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	ppbv	%
1	-0.3	0.07	-0.1	0.07	0.2	
2	44.3	0.13	43.6	0.18	-0.7	-1.6%
3	9.4	0.22	9.0	0.16	-0.4	-4.0%
4	89.0	0.17	88.2	0.14	-0.8	-0.9%
5	59.1	0.13	58.5	0.30	-0.6	-1.1%
6	29.2	0.13	28.5	0.16	-0.7	-2.5%

Recta de regresión / Regression line:      Analizador / Analyzer= 0.991 TEI49C-PS + -0.16

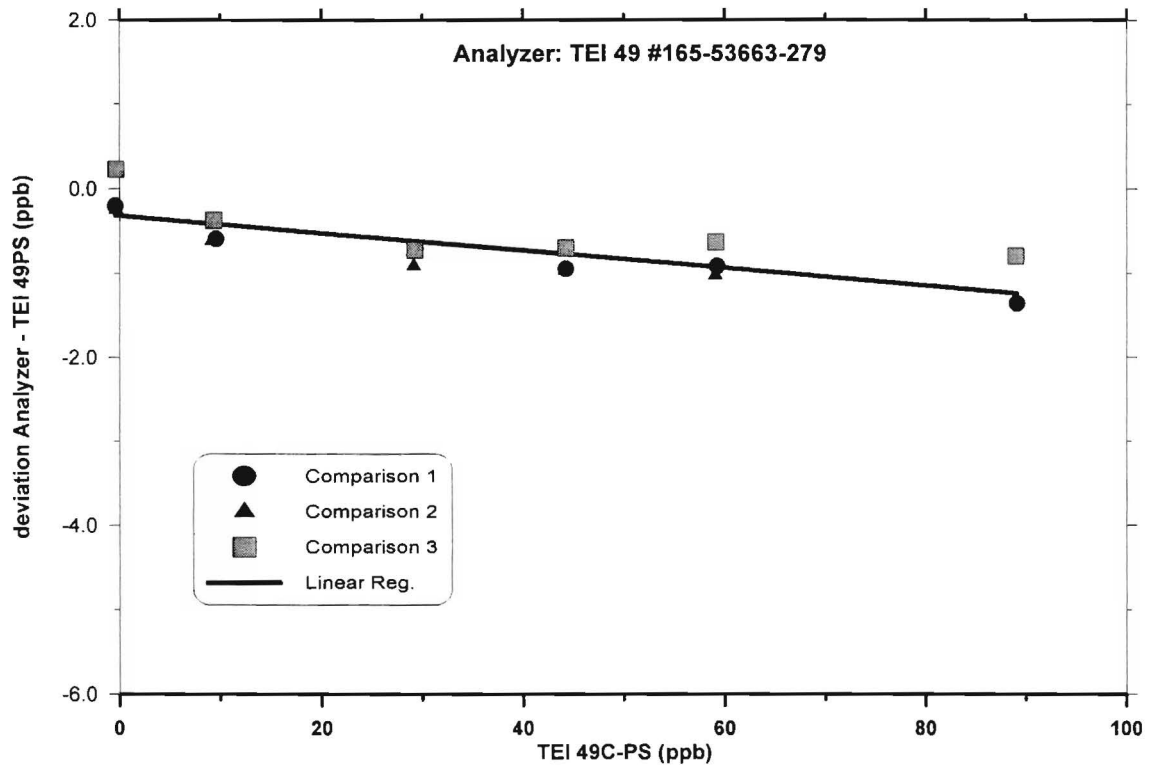


Fig. 18: Desviaciones del analizador respecto al Calibrador y Regresión lineal media.

Fig. 18: Deviation of the analyzer from the Calibrator and mean regression line.

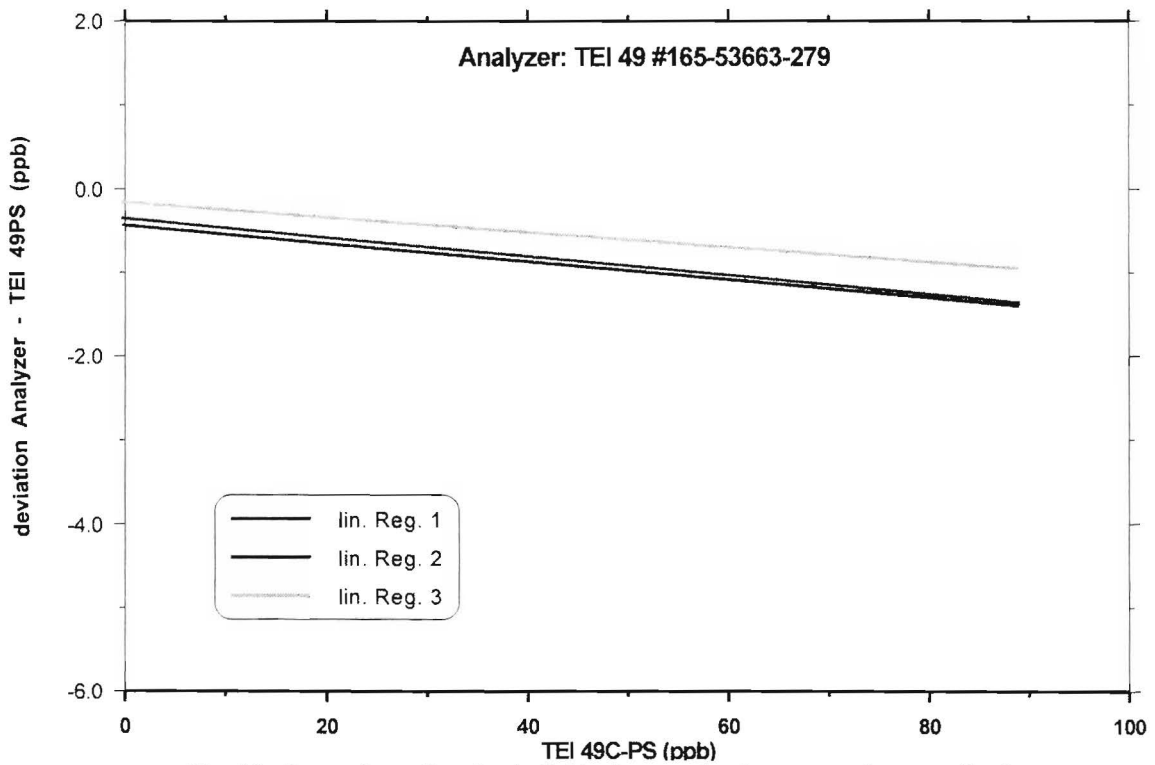


Fig. 19: Regresiones lineales individuales para las 3 comparaciones realizadas.

Fig. 19: Individual regression lines for the 2 performed intercomparisons.

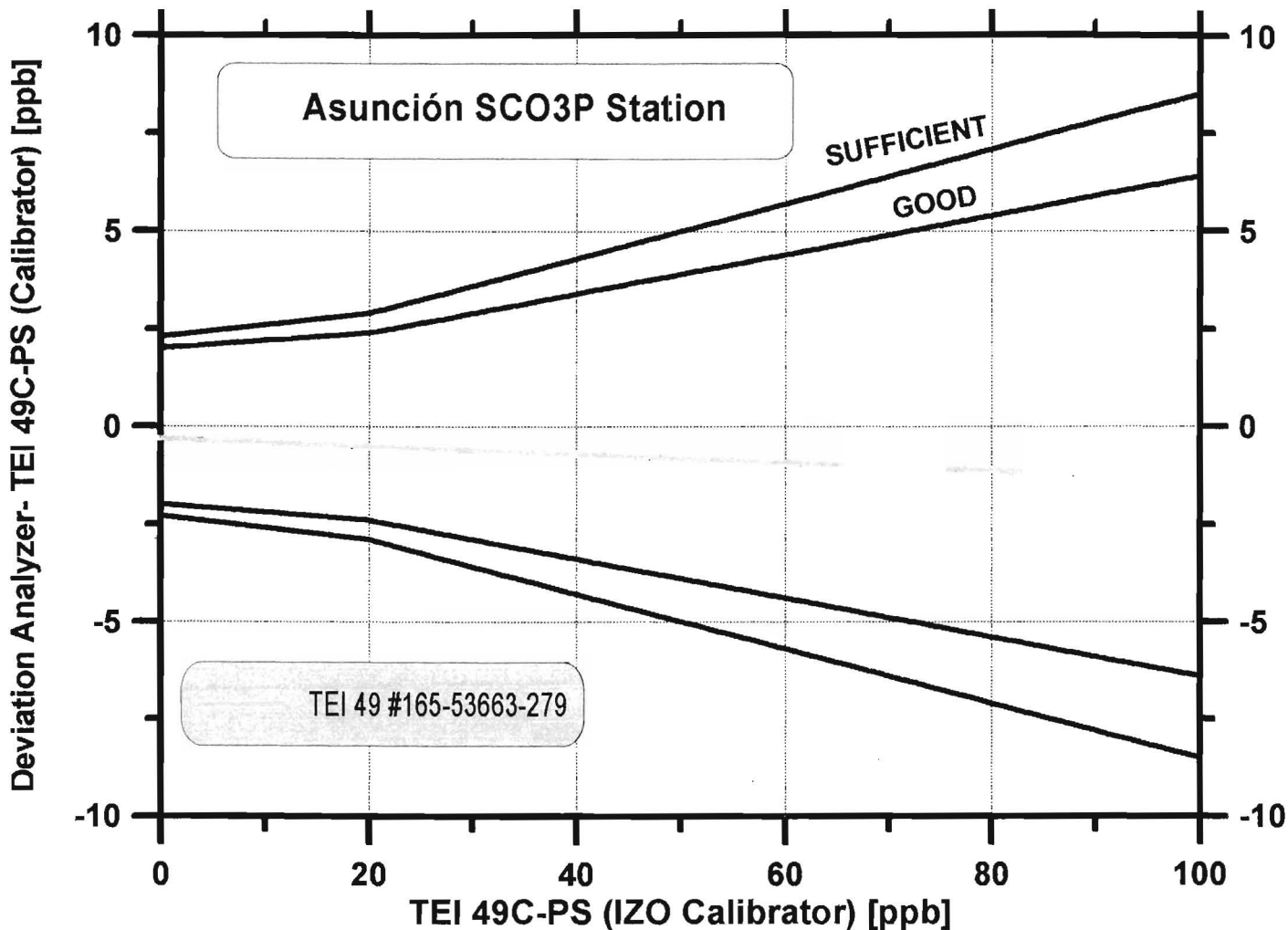


Fig. 20: Rectas de regresión lineal media para ambos analizadores y criterios de confianza.  
 Fig. 20: Average Regression lines for both analyzers and assessment criteria.

La ecuación de la recta de regresión media es la siguiente:

The average regression line equation is the following:

TECO 49 #53663-279:

$$TECO\ 49 = 0.990\ TEI49C-PS - 0.31\ ppb$$

Coef. de correlación  $r^2$  / Correlation coef.: 0.999

Valor medio de los residuos / Residual mean values: 0.05 ppbv

**Comentarios:**

La pequeña dispersión observada en los valores medidos en las 3 comparaciones, así como la gran similitud entre las pendientes de estas indican que las comparaciones son satisfactorias.

El equipo cumple los criterios de confianza como "bueno" en el rango de concentraciones utilizado (0 - 90 ppb).

El hecho de que la estación se encuentre emplazada en el Campus de la Universidad, con gran actividad durante las horas de trabajo, aconseja que sólomente se tengan en cuenta los valores nocturnos para obtener los valores medios diarios bajo condiciones "de fondo" o regionales, estando así libres de posibles contaminaciones de tipo local.

**Comments:**

The small residuals for the 3 intercomparisons, and the fact that individual slopes corresponding to different runs are quite similar, indicate that comparisons are satisfactory.

The Ozone analyzer fulfil the assessment criteria as "Good" over the tested range (0-90 ppb).

Given that the Station is located within the University campus and taking into account the increase of activities during the day which could affect the Ozone measurements. It is recommended to consider only nocturnal data as representing regional background conditions.

---

Izaña GAW Station  
Servicio de Proyectos Especiales e Investigación (Observatorio VAM de Izaña)  
INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA  
Tenerife, November 7<sup>th</sup> 1997

**Juan Manuel Sancho Avila**

Responsable del Programa de Ozono Troposférico  
Grupo de Ozono y Ultravioleta  
Observatorio VAM de Izaña

Responsible for the Tropospheric Ozone Program  
Ozone and ultraviolet Group  
Izaña GAW Station

**Dr. Emilio Cuevas Agulló**

Director Observatorio VAM de Izaña

Izaña GAW Station Director

## APÉNDICE

## APPENDIX

**INTERCOMPARACIÓN ENTRE EL CALIBRADOR TECO 49C-PS (IZO) Y EL TECO 49C-PS (BUENOS AIRES).**

La comparación entre ambos calibradores se realizó utilizando el sistema compacto de suministro de aire cero del calibrador perteneciente al Observatorio de Izaña para alimentar ambos equipos por no estar disponible un sistema análogo en CITEFA.

**TECO 49C-PS (IZO) AND TECO 49C-PS (BUENOS-AIRES) INTERCOMPARISON**

Since there was not a zero supply system available at CITEFA, the one designed and set up at Izaña GAW Station was used to perform the comparison. Therefore, both equipments were fed with the same zero air.

Lugar / Site: CITEFA (Buenos Aires).

Fecha / Date: 05-06-97

Analizador/Analyzer: Calibrador TECO 49CPS#56084 Cero experimental / Experimental zero= 1.0 ppb

No.	Transfer Standard TE 49C-PS (IZO)		Analyzer TECO 49C PS #56084		Deviation from reference	
	conc. ppbv	Sd ppb	conc. ppbv	Sd ppb	Ppbv	%
1	-0.5	0.11	-0.5	0.11	-0.1	
2	58.7	0.14	56.4	0.16	-2.3	-3.9%
3	28.8	0.18	27.7	0.11	-1.1	-3.9%
4	8.8	0.13	8.5	0.14	-0.3	-3.3%
5	43.8	0.10	42.3	0.16	-1.5	-3.4%
6	88.7	0.14	85.7	0.19	-3.0	-3.4%

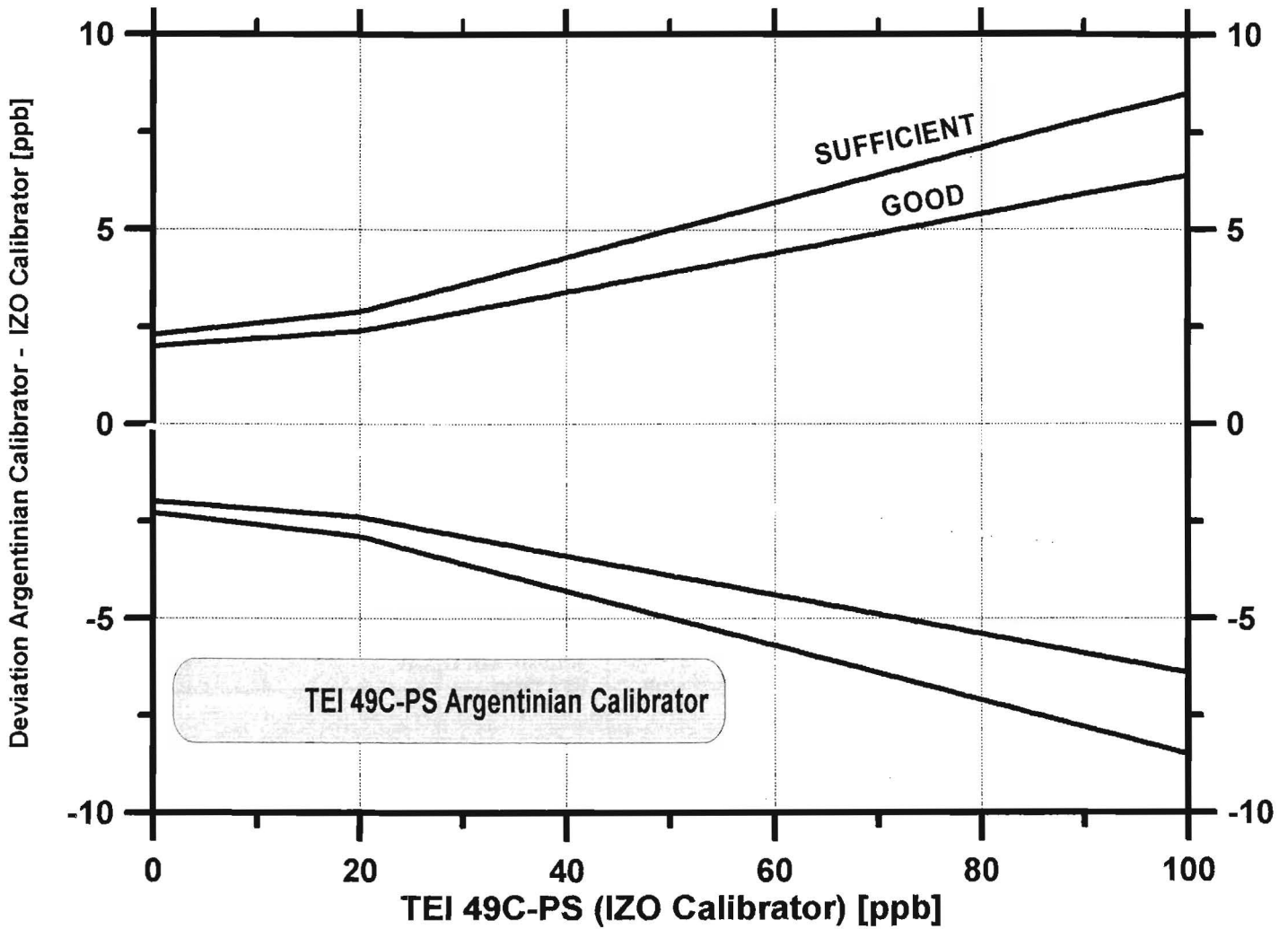


Fig. 21: Rectas de regresión lineal media para ambos analizadores y criterios de confianza.

Fig. 21: Average regression lines for both calibrators and assessment criteria.

La recta de regresión resultante es la siguiente:

The resulting regression line equation is the following:

$$\text{TECO 49C PS\#56084 (BSAS)} = 0.966 \text{ TEI49C-PS\#56085 (IZO)} - 0.08 \text{ ppb}$$

Coef. de correlación  $r^2$  / Correlation coef: 0.999

Valor medio de los residuos / Residual mean value: 0.05 ppbv

**INDICE**

	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. LOCALIZACIÓN DE LAS ESTACIONES REVISADAS.....	4
3. INTERCOMPARACIÓN DE ANALIZADORES DE OZONO: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: .....	6
4. ESTACIÓN VAM DE USHUAIA.....	9
5. ESTACIÓN SCO <sub>3</sub> P DE PILAR.....	24
6. ESTACIÓN SCO <sub>3</sub> P DE LA QUIACA.....	40
7. ESTACIÓN SCO <sub>3</sub> P DE ASUNCIÓN.....	55
<b><u>APÉNDICE: INTERCOMPARACIÓN ENTRE EL CALIBRADOR TECO 49C-PS (IZO) Y EL TECO 49C-PS (BSAS)</u></b> .....	<b>68</b>
AGRADECIMIENTOS.....	71
REFERENCIAS.....	72

**INDEX**

	Page
1. INTRODUCTION.....	2
2. LOCATION OF THE INSPECTED STATIONS.....	4
3. INTERCOMPARISONS OF OZONE INSTRUMENTS: EXPERIMENTAL PROCEDURE: .....	6
4. USHUAIA G.A.W. STATION.....	9
5. PILAR SCO <sub>3</sub> P STATION.....	24
6. LA QUIACA SCO <sub>3</sub> P STATION.....	40
7. ASUNCIÓN SCO <sub>3</sub> P STATION.....	55
<b><u>APPENDIX: TECO 49C-PS(IZO) AND TECO 49C-PS(BS-AS) INTERCOMPARISON</u></b> .....	<b>68</b>
ACKNOWLEDGEMENTS.....	71
REFERENCES.....	72

**Persona de contacto:**

**Juan Manuel Sancho**  
**Observatorio VAM de Izaña (INM)**  
**C/ San Sebastián, 77**  
**38071 Sta. Cruz de Tenerife (España)**  
**e-mail: [jsancho@inm.es](mailto:jsancho@inm.es)**  
**Tfno: +34-922-373878**  
**Fax: +34-922-373720**

**Contact Person:****AGRADECIMIENTOS / ACKNOWLEDGEMENTS:**

Los autores quisieran expresar su agradecimiento hacia las siguientes personas e instituciones:

- Al Licenciado Eduardo Piacentini, del Servicio Meteorológico Nacional (Argentina), por su inestimable cooperación en la coordinación de los viajes a las diferentes estaciones y su disposición para solucionar problemas logísticos.
- A los diferentes Jefes y personal de las Oficinas Meteorológicas de los aeropuertos argentinos de Ezeiza, Aeroparque y Córdoba, por las facilidades prestadas en el transporte del material científico.
- Al personal de todas y cada una de las estaciones por su disponibilidad, más allá del horario laboral, y por su cálida y entrañable hospitalidad.
- A la Subdirectora General de Programas Especiales e Investigación Climatológica por su impulso y apoyo a este proyecto.
- A Iberia, que como compañía de bandera española, asumió los gastos de transporte de material, colaborando de una manera muy importante en este proyecto de investigación hispanoamericano.
- Al Dr. Alex Herzog (EMPA, Suiza) por su ayuda y asesoramiento en la elaboración de la metodología de trabajo para la realización de auditorías de Ozono superficial.

The authors would like to thank the following people and institutions:

- To the Graduated Eduardo Piacentini from Servicio Meteorológico Nacional (Argentina), for his highly valuable assistance in coordinating the trips to the different stations and solving different logistical problems.
- To the different Chiefs and personnel of the Meteorological offices, at the Argentinean airports of Ezeiza, Aeroparque and Córdoba, for their support to the scientific material transportation.
- To the personnel of the all stations for his dedication beyond his usual working schedule and warm hospitality.
- To the Subdirectora General de Programas Especiales e Investigación Climatológica for supporting and encouraging this project.
- To the national air company Iberia, which assumed the material transportation cost, contributing in a very important manner to this Latin American- Spanish research project.
- To Dr. Alex Herzog (EMPA, Switzerland) for his help and advice in the surface ozone audit methodology.



**REFERENCIAS / REFERENCES:**

Buchmann, B., *Operation of a WMO World Calibration Center for Surface Ozone at Dübendorf*, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA) Air Pollution/Environmental Technology Section, Dübendorf, 1996.

GAW-Quality Assurance/Science Activity Center, *Quality Assurance Project Plan (QAPjP) for continuous ground based ozone measurements: Standard Operating Procedure (SOP)*, WMO/GAW No.97., 1996.

Herzog, A., B. Buchmann, P. Hofer, *System and Performance Audit for Surface Ozone: Global GAW Station Izaña, Tenerife*, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), World Calibration Center for Surface Ozone for Africa and Europe, Dübendorf November, 1996

Hofer, P., B. Buchmann, A. Herzog, *Traceability, Uncertainty and Assesment Criteria of Ground Based Ozone Measurements*, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), World Calibration Center for Surface Ozone for Africa and Europe, November 1996.

McElroy, F.F., *Transfer Standards for the Calibration of Ambient Air Monitoring Analyzers for Ozone: Technical Assistance Document*, Environmental Monitoring and Support Laboratory, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 2771, 1979.

Paur, R.P., F.F. Mc.Elroy, *Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors*, Environmental Monitoring and Support Laboratory, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711, 1979.