

Procesamiento de las mediciones de CO₂ y CH₄ en la estación VAG Ushuaia

Nota Técnica SMN 2024-181

**María Emilia Ruiz¹, Lino Condori¹, Emiliano Petruzzi¹
y Gonzalo Gambarte¹**

¹ *Dirección Central de Monitoreo del Clima, Dirección Nacional de Ciencia e Innovación en Productos y Servicios*

Octubre 2024

Información sobre Copyright

Este reporte ha sido producido por empleados del Servicio Meteorológico Nacional con el fin de documentar sus actividades de investigación y desarrollo. El presente trabajo ha tenido cierto nivel de revisión por otros miembros de la institución, pero ninguno de los resultados o juicios expresados aquí presuponen un aval implícito o explícito del Servicio Meteorológico Nacional.

La información aquí presentada puede ser reproducida a condición que la fuente sea adecuadamente citada.

Resumen

El presente trabajo documenta los procedimientos de calibración y procesamiento de las mediciones de CO₂ y CH₄ obtenidas con el analizador Picarro G2401 en la estación VAG Ushuaia, parte del Programa de Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG). Se describen las etapas necesarias para corregir las interferencias del vapor de agua, aplicar calibraciones y realizar promedios horarios y diarios. Además, se evaluó la calidad de las mediciones comparándolas con datos independientes del programa de gases de efecto invernadero de la NOAA. Los resultados muestran una buena concordancia entre las mediciones realizadas con el Picarro G2401 y el método de flask, destacando la fiabilidad del analizador en condiciones de fondo. Finalmente, se sugieren mejoras en el procesamiento de datos y en la implementación de un sistema de almacenamiento centralizado.

Abstract

This technical note documents the calibration and data processing procedures for CO₂ and CH₄ measurements obtained with the Picarro G2401 analyzer at the VAG Ushuaia station, part of the Global Atmosphere Watch (GAW) Program. The necessary steps to correct water vapor interferences, apply calibrations, and compute hourly and daily averages are described. Additionally, the quality of the measurements was assessed by comparing them with independent data from NOAA's greenhouse gas measurement program. Results show good agreement between measurements from the Picarro G2401 and the Flask method, demonstrating the analyzer's reliability under background conditions. Finally, recommendations for improving data processing and implementing a centralized storage system are proposed.

Palabras clave: gases de efecto invernadero, observaciones, calibración, CO₂, CH₄, Picarro G2401

Citar como:

Ruiz, M.E., Condori, L., Petruzzi, E., Gambarte, G., 2024: Procesamiento de las mediciones de CO₂ y CH₄ en la estación VAG Ushuaia. Nota Técnica SMN 2024-181.

1. INTRODUCCIÓN

El Programa de Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) auspiciado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) coordina una red global de más de 500 estaciones en las que se realizan mediciones de alta calidad de propiedades físicas y químicas de la atmósfera con el objetivo de monitorear la evolución a largo plazo de la composición de la atmósfera en escalas globales y regionales.

La estación VAG Ushuaia del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) integra esta red desde el año 1994 y es una de las 31 estaciones de carácter global¹, es decir, permite monitorear la composición de la atmósfera en condiciones de *background* o libre de la influencia directa de la actividad antropogénica (Barlasina y otros 2019).

En la VAG Ushuaia el SMN monitorea - además de otros parámetros - gases de efecto invernadero (GEI), en particular dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄) a través de mediciones en superficie continuas e *in-situ* con el analizador Picarro G2401 desde julio de 2017 (número de Serie: 2634-CFKADS2238; detalles del principio de medición pueden verse en Gambarte y otros 2024). La estación VAG Ushuaia integra además la "Red global de referencia de gases de efecto invernadero"² del Laboratorio de Monitoreo Global (GML) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) a donde se envían muestras discretas de aire en condiciones de *background* con frecuencia aproximadamente semanal en matraces o *flasks*.

Para que los datos colectados en las estaciones globales VAG sean compatibles y comparables entre sí, y luego usados en modelos climáticos globales, en la evaluación de la composición atmosférica y su variabilidad en largo plazo, el programa VAG de OMM establece como requisito que las mediciones sean trazables a una misma escala de referencia. Para ello, VAG-OMM designó a GML de NOAA para albergar al Laboratorio Central de Calibración (CCL) del programa. EL CCL es el responsable de mantener y distribuir la escala de fracción molar para para CO₂ y CH₄ (WMO X2019 y WMO X2004A, en WMO 2020 y Hally otros, 2021, respectivamente).

Un manejo efectivo de los datos incluye un procesamiento de las observaciones transparente y bien documentado, el resguardo de los datos crudos (en lo posible por duplicado en lugares separados) con metadatos autodescriptivos apropiados.

El objetivo de esta nota técnica es documentar los procedimientos de calibración y de procesamiento inicial de las mediciones de CO₂ y CH₄ realizadas con el analizador Picarro G2401 en la estación VAG Ushuaia y evaluar la calidad de este proceso comparando nuestros resultados con las mediciones realizadas dentro del programa de mediciones de gases de efecto invernadero de la NOAA.

2. ARCHIVO DE DATOS

El analizador Picarro produce por día un archivo de aproximadamente 350 kB con datos crudos que se almacena en la computadora local del equipo, dando lugar así a un volumen de 126 MB anuales. Los archivos con los datos crudos son transferidos a un servidor local en la estación VAG Ushuaia (al que solo

¹ <https://community.wmo.int/en/activity-areas/gaw/research-infrastructure/gaw-stations/gaw-global-stations>

² <https://gml.noaa.gov/ccgg/ggrn.php>

tienen acceso los operadores de la estación) y son accesibles vía ftp con contraseña por usuarios autorizados.

Los archivos con datos crudos contienen la siguiente información

- fecha y hora
- fracción molar de CO₂ (ppm) y de CH₄ (ppb) en aire húmedo
- proporción de vapor de agua presente en la muestra (%)
- fracción molar de CO₂ (ppm) y de CH₄ (ppb) en aire seco
- variables de diagnóstico de la cavidad:
 - presión (~140 torr)
 - temperatura (~45°C)
 - corriente de la “outlet valve” (la cual mantiene la presión en la cavidad en un valor fijo)
- posición de las válvulas de solenoide (permiten identificar si se mide aire de un tanque particular)
- otros parámetros relacionados con la tecnología del analizador (i.e, *etalon temperature*, *warm box temperature*, etc.)
- posición de la válvula selectora rotativa
- estado de alarmas varias del instrumento (ALARM_STATUS, INST_STATUS)

El primer paso del procesado de los datos consiste en evaluar los parámetros del instrumento (temperatura, presión, caudal), que, en el caso del Picarro G2401 estos parámetros son la presión en la cavidad, la temperatura de la cavidad, y la apertura de la “outlet valve” y son provistos por el analizador con la misma resolución temporal y al mismo tiempo que las mediciones de CO₂ y CH₄. Los valores de estos parámetros auxiliares deben ser examinados con frecuencia ya que permiten detectar desviaciones del funcionamiento normal del instrumento. Si alguno de estos parámetros tomara un valor fuera de los umbrales propios establecidos, los valores medidos de las fracciones molares de CO₂ y CH₄ deberán descartarse y considerarse no válidos.

3. PROCESAMIENTO DE LAS MEDICIONES

En las siguientes secciones se describirán las diferentes etapas en el tratamiento de las mediciones crudas y su procesamiento para producir observaciones de la fracción molar de CO₂ y CH₄ confiables.

3.1 Correcciones previas

En las mediciones de CO₂ y CH₄ en aire ambiente mediante tecnologías basadas en espectroscopias de absorción, el vapor de agua interfiere debido a dos efectos principales: el ensanchamiento de líneas y el efecto de dilución. El primer efecto es consecuencia de las colisiones entre las moléculas de la mezcla de gases: la presencia de vapor de agua implica que hay más moléculas para colisionar dando lugar a un aumento en la frecuencia de las colisiones y por lo tanto a un ensanchamiento de la línea de absorción. El aumento en la anchura de las líneas espectrales de CO₂ y CH₄ dificulta la resolución precisa de las concentraciones de estos gases. El segundo efecto, por otro lado, se produce porque el vapor de agua, al ser un componente adicional en la mezcla de gases, reduce la concentración relativa de CO₂ y CH₄ en la muestra de aire, afectando la precisión de las mediciones. Ambos efectos combinados llevan a errores en la

cuantificación de las fracciones molares de CO₂ y CH₄, por lo que es crucial compensar o corregir la presencia de vapor de agua en las mediciones espectroscópicas.

En los instrumentos que usan espectroscopía de absorción en el infrarrojo basados en la tecnología CRDS (*cavity ring-down spectroscopy*) la corrección de la interferencia por vapor de agua se lleva adelante de dos formas en simultáneo: 1) utilizando un secador de aire de nafión para reducir la cantidad de humedad contenida en la muestra y 2) utilizando un algoritmo para corregir mediciones en aire húmedo (Rella y otros., 2013; Hazan y otros, 2016).

3.1.1 Secador de aire de nafión

En la estación VAG Ushuaia se emplea un secador de nafión de la marca Perma Pure modelo PD-50T-12MPS⁽³⁾ y el algoritmo de corrección que el analizador Picarro G2401 trae integrado en su software para producir valores secos (“dry”) de las fracciones molares de CO₂ y CH₄.

El modelo PD-50T-12MPS es un intercambiador de humedad que consiste de 50 tubos (50T) paralelos de 12 pulgadas de longitud (30 cm) de un polímero hidrofóbico (nafión) dentro de una carcasa de acero inoxidable (MPS). El gas de purga seco fluye entre la carcasa y la superficie exterior de los tubos de nafión y extrae continuamente el vapor de agua de la corriente de aire húmedo que circula dentro de los tubos nafión. La fuerza impulsora es la diferencia en la concentración de vapor de agua en los lados opuestos de la pared de los tubos.

La Figura 1 muestra una foto del secador de nafión conectado al Picarro G2401. El secador está conectado en el “modo reflujó”, es decir, se utiliza como gas de purga el aire seco que ya fue medido por el analizador y la misma bomba del Picarro para impulsarlo.

⁽³⁾ <https://www.permapure.com/environmental-scientific/products/gas-sample-dryers/pd-gas-dryers/>

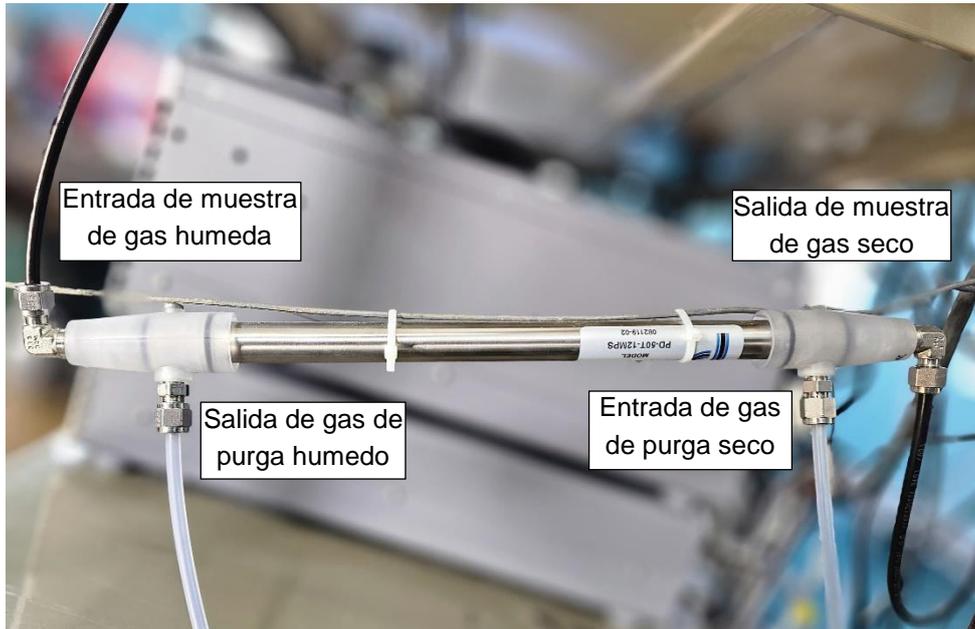


Figura 1: foto del secador de aire utilizado con el analizador Picarro G2401 y sus conexiones.

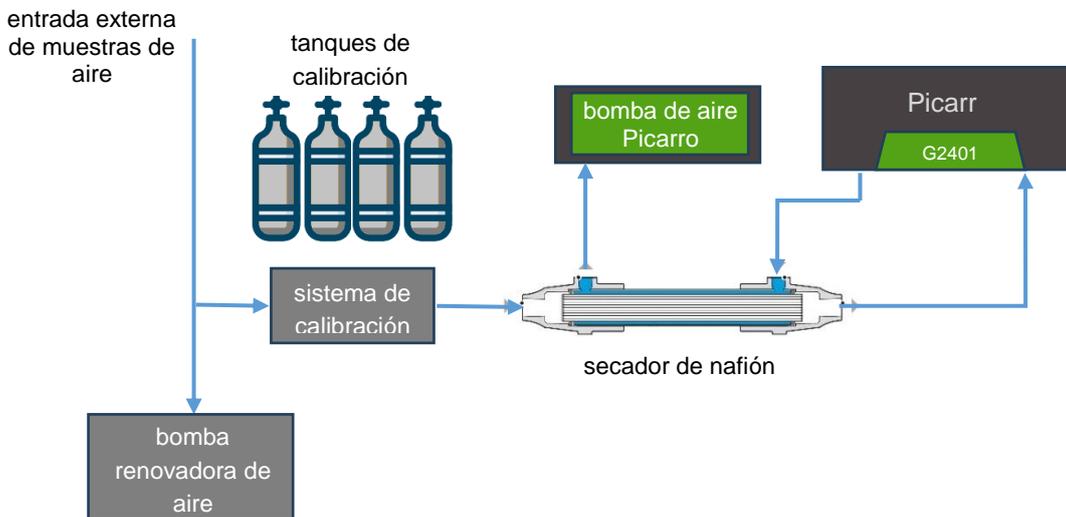


Figura 2: Esquema de conexiones.

La Figura 2 ilustra el esquema de conexión de los diferentes componentes que integran el sistema de medición de gases de efecto invernadero, que incluye la toma de aire, el sistema de calibración, el secador, bombas y el analizador. Dado que el secador de nafi3n puede introducir distorsiones en la medici3n de CO₂ estas se pueden corregir al hacer pasar los gases de calibraci3n tambi3n a trav3s del secador.

3.1.2 Algoritmo para corregir mediciones en aire húmedo

Los analizadores Picarro G2401 traen incorporado en su software de adquisición un algoritmo que corrige las mediciones de CO₂ y CH₄ entregando así una fracción molar para cada gas “húmedo (wet)” y una fracción molar “seco (dry)”. El uso de un secador de nafi3n y este algoritmo de correcci3n son suficientes para obtener buenos resultados y así cumplir con los objetivos de compatibilidad de la red OMM.

Sin embargo, en caso de no contar con un secador de nafi3n para el analizador G2401 es posible derivar y utilizar una funci3n de correcci3n especifi3ca para el instrumento⁴. Esta funci3n se determin3n durante la auditori3a que se llev3n adelante en noviembre de 2019 (WMO, 2020a).

Las siguientes ecuaciones 1 y 2 se obtuvieron para compensar la interferencia de la humedad, H_{rep} es la fracci3n de vapor de agua reportada por el analizador en %:

$$[CO_2]_{dry} = \frac{[CO_2]_{wet}}{1 - 0.015157 \cdot H_{rep} + 0.000053 \cdot H_{rep}^2} \quad (1)$$

$$[CH_4]_{dry} = \frac{[CH_4]_{wet}}{1 - 0.012043 \cdot H_{rep} - 0.000026 \cdot H_{rep}^2} \quad (2)$$

Finalmente, dado que las fracciones molares de CO₂ y CH₄ son relevantes en los procesos f3sico-qu3micos de la atm3sfera cuando se expresan en condiciones de aire seco, para el analizador Picarro G2401 se tienen dos opciones equivalentes:

- Utilizar un secador de nafi3n junto con el algoritmo de correcci3n interno
- No utilizar el secador de nafi3n y derivar un algoritmo de correcci3n especifi3co para el analizador

3.2 Calibraci3n

La trazabilidad de las mediciones en una red de monitoreo a un punto com3n de referencia es un requerimiento estricto para producir un conjunto de datos que puedan ser evaluados en t3rminos de tendencias espaciales y temporales. En las estaciones VAG globales las mediciones deben ser calibradas usando un conjunto jerarquizado de est3ndares que consisten en tres est3ndares terciarios⁵ (de baja, media y alta concentraci3n) con trazabilidad a las escalas correspondientes (WMO-CO₂-X2019 y WMO-CH₄-X2004A, para CO₂ y CH₄ respectivamente, WMO 2020b, Hall et al., 2021). Adem3s como herramienta de control de calidad debe usarse un tanque extra denominado “target”.

El analizador Picarro G2401 en la estaci3n VAG Ushuaia mide de forma rutinaria tres tipos de muestras de aire: aire ambiente, aire proveniente de tanques de calibraci3n y aire proveniente del tanque “target”. Las mediciones de los tanques de calibraci3n se realizan con una frecuencia quincenal (siempre en horarios diferentes) mientras que las del target se realizan de forma diaria (en caso que un mismo d3a se midan los gases de calibraci3n y el target, este 3ltimo se medir3 despu3s de la calibraci3n). Para que esta secuencia

⁴ No sucede lo mismo con el analizador G5310 (para N₂O y CO), en este caso el secador de nafi3n es fundamental.

⁵ Informaci3n sobre la preparaci3n de estos est3ndares y su trazabilidad a los primarios puede encontrarse en https://gml.noaa.gov/ccgg/behind_the_scenes/callab.html

se realice automáticamente, el personal de la estación desarrolló e implementó un sistema de calibración automático (Gambarte y otros, 2023).

La Figura 3 ejemplifica cómo se ven las mediciones de CO₂ y CH₄ en aire seco (es decir, con la corrección de vapor de agua hecha por el software de Picarro) un día en el que se realizan las mediciones de los gases de calibración y el target a continuación, además de medir el aire ambiente. El primer panel corresponde a la fracción molar de CO₂, el segundo panel corresponde a la fracción molar de CH₄, el tercer panel muestra el valor SV que se asigna a las diferentes combinaciones de las válvulas solenoide (son las válvulas que se abren/cierran para permitir la medición de aire externo o de la mezcla de gases de un determinado tanque). Los dos últimos paneles muestran la intensidad (en m/s) y dirección (en grados) del viento medido donde se toma el aire ambiente. Para estos dos paneles se grafica en color más oscuro las condiciones de viento que corresponden a las condiciones referidas como “background” o libre de la influencia directa de la actividad antropogénica. Estas condiciones fueron analizadas en un trabajo previo (Barlasina y otros, 2019), y son para la VAG-Ushuaia:

- viento proveniente del sector 90°-270° y
- intensidades mayores a 2.5 m/s

Esta figura permite también observar como es el comportamiento del CO₂ y CH₄ según las condiciones meteorológicas: cuando se tienen condiciones de background las fracciones de molares presentan variaciones mínimas (variabilidad propia de la atmósfera de fondo, en este caso particular alrededor de 417 ppm para el CO₂ y 1883 ppb para CH₄) mientras que cuando el viento proviene de los otros sectores el CO₂ y el CH₄ fluctúan notablemente.

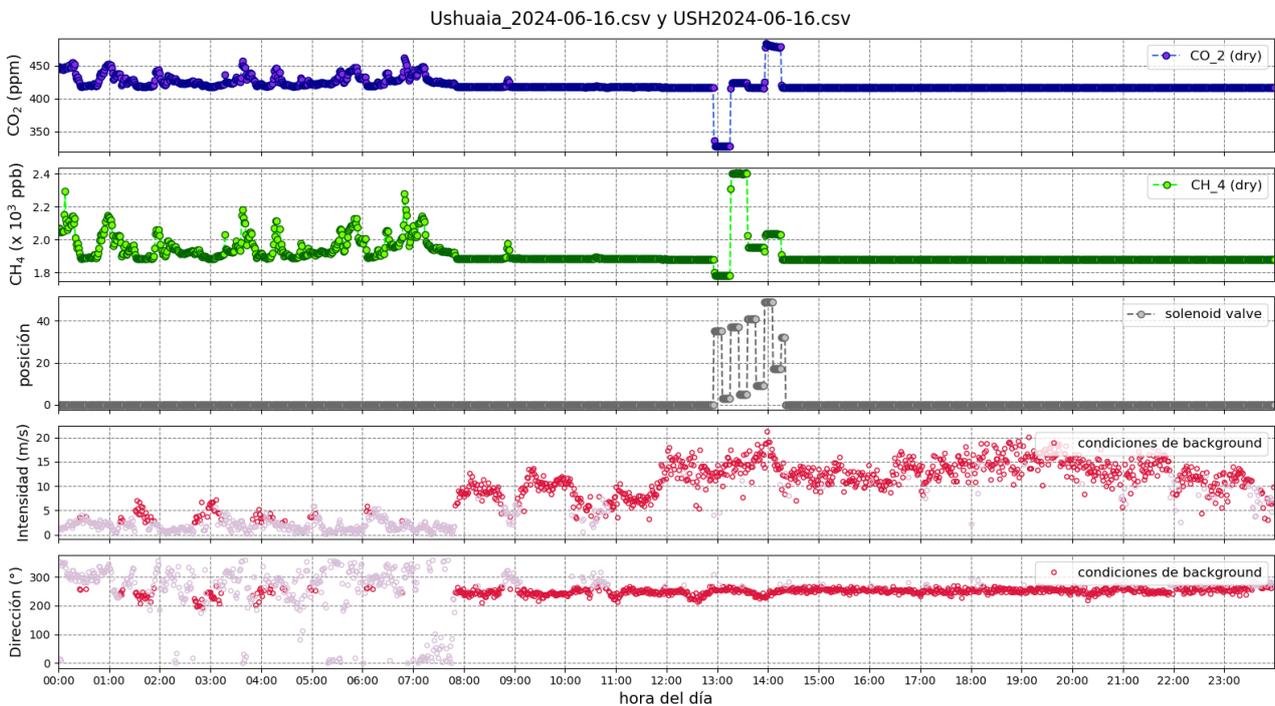


Figura 3: medición cruda de CO₂ y CH₄ con el analizador Picarro G2401 (primer y segundo panel respectivamente) en una día en el que se realizó la calibración, posición de las válvulas solenoides (tercer panel), intensidad y dirección del viento (cuarto y quinto panel respectivamente).

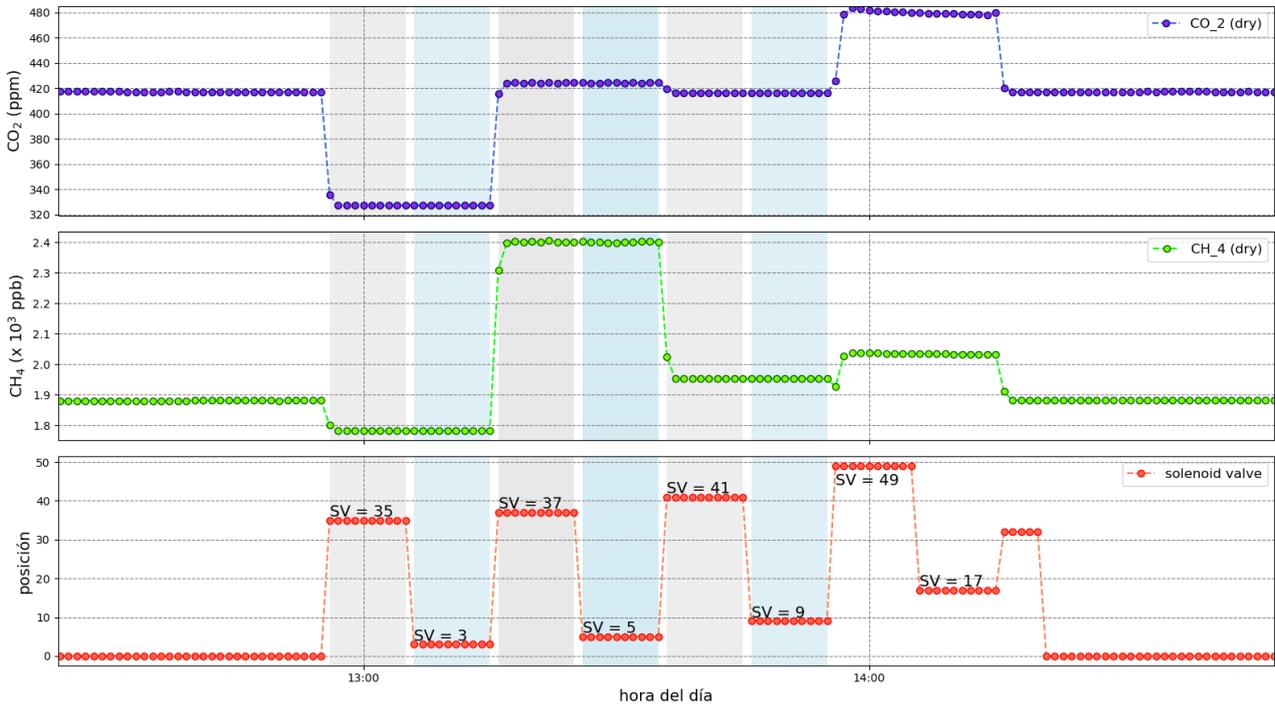


Figura 4: ampliación de la figura 2 al momento de la calibración.

En la Figura 4 se muestra una ampliación al momento en el que se realiza la calibración. Cuando SV toma los pares de valores {35, 3}, {37, 5}, {41, 9} se están midiendo los gases de referencia de baja, alta y media concentración respectivamente. Cuando SV = {49, 17} es porque se está midiendo el *target*.

De los diferentes valores que toma SV durante el proceso de calibración, se considera que SV = 35, 37, 41 corresponden a un tiempo de estabilización que se le da al analizador, ya que por un lado las válvulas no abren instantáneamente y además al cambiar la fuente de aire suelen quedar gases residuales en la tuberías y válvulas. En consecuencia, las mediciones de CO₂ y CH₄ correspondientes a estos valores de SV deben identificarse con una bandera como no válidas en el posterior análisis (ver sección 3.3). Para el cálculo de la curva de calibración se deben usar por lo tanto las mediciones de CO₂ y CH₄ que corresponden a valores de SV = 3, 5, 9. Cabe aclarar que las mediciones correspondientes a los tanques de calibración también deberán identificarse con un bandera de dato no válido (es decir no es una medición del aire ambiente).

La Figura 5 muestra una curva de calibración para CO₂ (panel superior) y otra para CH₄ (panel inferior), las cuales se obtuvieron a partir de las mediciones de los gases de calibración que se observan en la Figura 3. Para obtener esta curva se debe proceder de la siguiente manera: para cada valor de SV = 3, 5, 9, se realizaron promedios de las mediciones de CO₂ y CH₄ obteniendo así los “valores medidos por el analizador” de cada estándar (baja, alta y media concentración respectivamente). Luego se grafican, como en la Figura 5, en el eje y los “valores reales” y en el eje x los “valores medidos”. Los datos del ejemplo presentado se encuentran en la Tabla 1.

Curva de calibración para Picarro G2401 - Ushuaia_2024-06-16.csv

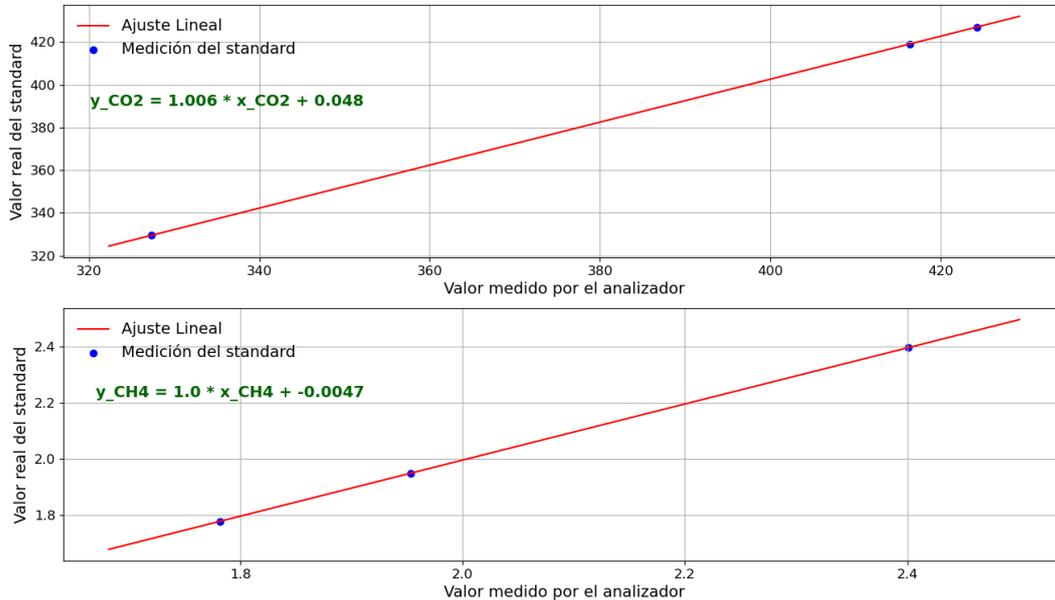


Figura 5: Curva de calibración construida a partir de los datos de la figura 2.

La curva de calibración, que es una recta, se obtiene por un ajuste por cuadrados mínimos. Finalmente, los valores de CO₂ y CH₄ calibrados de las mediciones de aire ambiente se corrigen (hasta la próxima calibración) con la curva de calibración correspondiente, ecuaciones 3 y 4, respectivamente:

$$[CO_2]_{calibrado} = [CO_2]_{medido} \cdot m_{CO_2} + b_{CO_2} \quad (3)$$

$$[CH_4]_{calibrado} = [CH_4]_{medido} \cdot m_{CH_4} + b_{CH_4} \quad (4)$$

La mediciones del target también se procesan como las del aire ambiente y sirven para corroborar el funcionamiento del equipo, pero luego no se consideran como válidas porque no son aire ambiente, en consecuencia también deben identificarse con una bandera, pero preferentemente diferente a la bandera utilizada en otros casos.

Tabla 1: Mediciones de los gases de calibración.

| CH4 (x10 ³ ppb) | | CO2 (ppm) | |
|--------------------------------|------------|--------------------------------|------------|
| Valor medido por el analizador | Valor real | Valor medido por el analizador | Valor real |
| 1.7816 | 1.7780 | 327.3 | 329.5 |
| 1.9530 | 1.9486 | 416.4 | 419.1 |
| 2.4011 | 2.3976 | 424.3 | 427.1 |

3.3 Agregación de datos para envío a centros mundiales

Luego de haber identificado las mediciones no válidas y de haber realizado las correcciones y calibración necesarias (secciones 3.1 y 3.2), el siguiente paso en el procesado de los datos consiste en la agregación temporal de los mismos. En el marco del programa VAG, los datos agregados que se envíen al “Centro mundial de datos para gases de efecto invernadero” (WDCGG⁶) deben ser acompañados por una bandera de control de calidad QCflag:

- QCflag = 1 para datos válidos que representan condiciones de background (sin influencia directa de la actividad antropogénica))
- QCflag = 2 para datos válidos pero con contaminación local
- QCflag= 3 para datos no válidos (ya sea por falla de equipo, o porque corresponde a una calibración, etc)

Los promedios de una hora, diarios y mensuales (recordar que en nuestro caso el analizador provee el promedio minutil) se calculan siguiendo las recomendaciones del WDCGG:

- Los datos promedios se obtienen por la media aritmetica simple y la incerteza asociada es el desvío standard.
- Los promedios se calculan usando datos del nivel de agregación anterior más próximo (en lugar del menor nivel de agregación), es decir, el promedio diario se calcula utilizando datos horarios, el promedio mensual se calcula utilizando datos diarios.
- Los promedios se calculan a partir de datos identificados como válidos, ya sea que correspondan a una condición de atmósfera limpia “background”, o no.
- El tiempo de medición asociado al subconjunto de datos considerado corresponde al comienzo del intervalo de promediado: por ejemplo, al promedio horario de las mediciones del intervalo 13:00 - 14:00 hs se le asocia el tiempo 13:00 hs.
- El tiempo debe expresarse en UTC, mientras que en los metadatos puede informarse la diferencia entre el tiempo local y el tiempo universal.
- Si en el intervalo no se puede calcular el promedio, el mismo se establece en “-999.999” y se asigna la bandera QCflag = 3.

Según el WDCGG, deben estar disponibles en el intervalo al menos dos puntos de datos para calcular el promedio. Es probable que esta indicación sea de la época en la que mediciones de GEI con cromatografía de gases era lo más usual. Los instrumentos como el Picarro G2401 – basados en la tecnología CRDS – producen muchos más datos y así facilitan la detección de eventos con influencia local, por lo que esta recomendación es obsoleta.

El WDCGG también establece cual es el formato que los archivos deben tener a la hora de submitir la información, y los metadatos que deben incluirse. Todos estos requerimientos estan disponibles en la página web del WDCGG y es recomendable revisarlos con frecuencia.

En el Anexo WCD se muestra el formato de registro de datos solicitado por el WDCGG.

Cabe destacar que no existen reglas generales más específicas para el procesamiento de las mediciones de gases de efeto invernadero porque el entorno y la contaminación local son diferentes en cada estación

⁶ <https://gaw.kishou.go.jp/>

de la red VAG. Cuanto más estricto sea el criterio empleado para determinar si un dato es background o no, más datos que corresponden a casos de no contaminación local o regional podrían serán descartados.

Cabe remarcar también que otras áreas focales del programa VAG de OMM sí tienen guías específicas (publicadas por OMM) para el procesamiento de las observaciones, y por o tanto hay diferencias importantes como cuál es el estadístico (media aritmética, mediana, etc.) que debe usarse o cómo proceder para calcular promedios. A modo de ejemplo, la guía para ozono superficial (WMO, 2013) indica que “los productos de datos, como los agregados, deben calcularse a partir de los datos de mayor frecuencia disponibles” diferente a lo que se indica desde el WDCGG para los gases de efecto invernadero.

Otras redes como la red europea ICOS (Integraed Carbon Observation Network) establece algunos protocolos comunes a todas sus estaciones (algunas de sus estaciones integran también el programa VAG de OMM, otras en cambio son estaciones urbanas) como por ejemplo asignar banderas manualmente a cada observación minutal para reconocer aquellos datos raw que tienen contaminación local y analizar los datos de GEI en conjunto con otras especies emitidas antropogénicamente como el monóxido de carbono o el carbono negro.

Para las mediciones realizadas con el Picarro G2401 en la VAG Ushuaia, la agregación de las mediciones minutales en promedios horarios se realizó teniendo en cuenta la cantidad de puntos dentro del cada intervalos y aplicando una “regla” de los 2/3:

- Si se tienen entre 41 y 60 datos válidos en condiciones de base, se promedian solo los puntos “base” y se asigna la bandera QCflag = 1
- Si se tienen entre 41 y 60 datos válidos entre condiciones base y no base, se promedia y se asigna la bandera QCflag = 2
- Si no se cumplen ninguna de las dos condiciones anteriores, al promedio se asigna el valor – 999.999 y la bandera Qcflag = 3

Los promedios diarios y mensuales se realizaron siguiendo un criterio similar sobre los 2/3 de los puntos dentro del intervalo en cuestión.

Los resultados para condiciones de base (background) se muestran en la Figura 6 para las fracciones molares de CO₂ (en ppm) y en la Figura 7 para las fracciones molares de CH₄ (en ppb) para cuatro años de mediciones continuas (2020 a 2023). En ambos casos se muestran el promedio horario (en azul), el promedio diario (en rojo) y el promedio mensual (en verde). La línea recta muestra la tendencia lineal de crecimiento para estos componentes de la atmósfera tal como se lo observa en la VAG Ushuaia

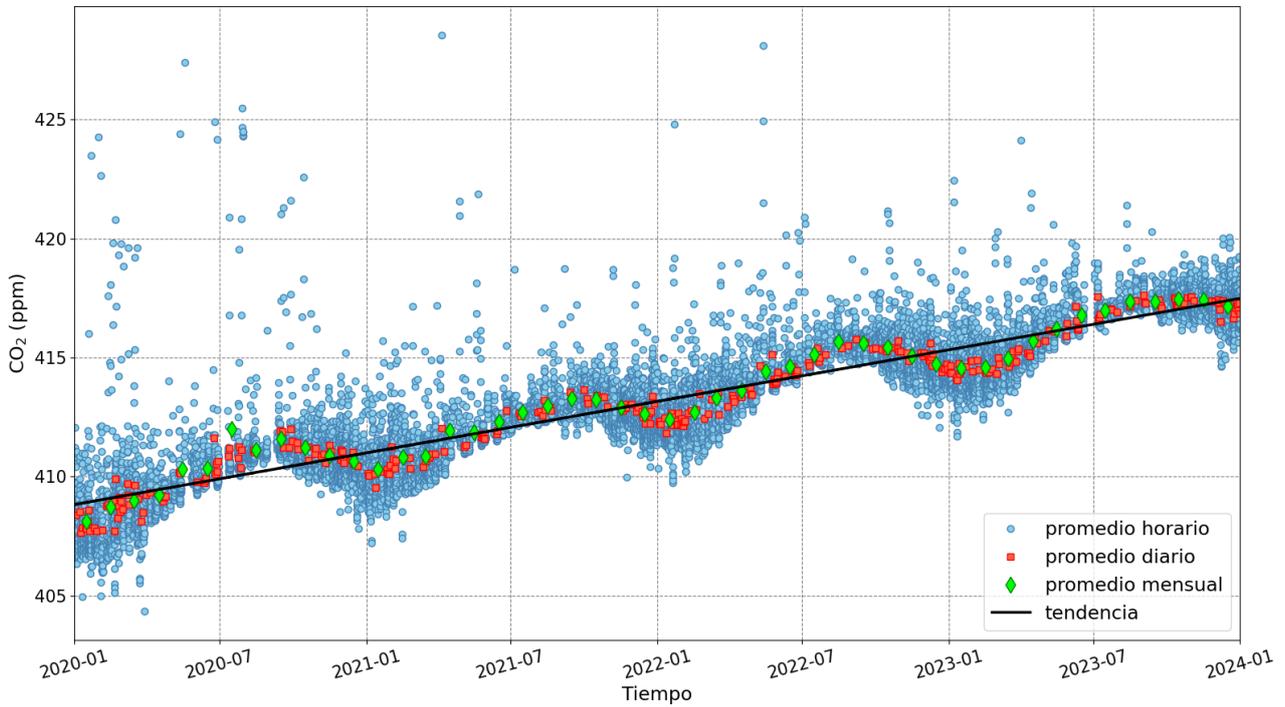


Figura 6: Fracciones molares de CO2 para condiciones de base de la atmósfera.

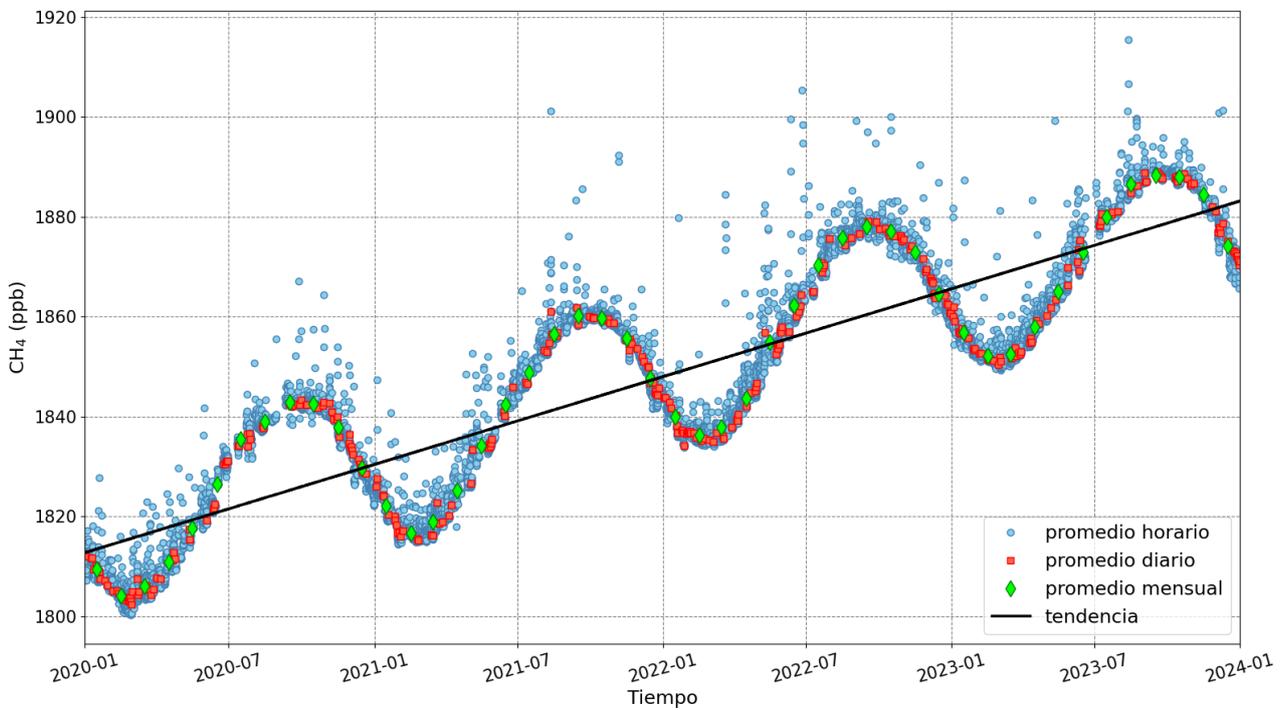


Figura 7: Fracciones molares de CH4 para condiciones de base de la atmósfera.

3.4 Comparación con mediciones independientes

Como se mencionó en la sección 1, la estación VAG Ushuaia integra además la “Red global de referencia de gases de efecto invernadero” del Laboratorio de Monitoreo Global (GML) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA), a donde se envían muestras discretas de aire con frecuencia aproximadamente semanal en matraces o *flasks*. El área “Carbon Cycle Greenhouse Gases” (CCGG) opera esta red, y su personal analiza las muestras recibidas. El laboratorio cuenta con un sistema en el que el aire de los matraces es dirigido a través de una serie de tubos a diferentes analizadores en los cuales cada gas es medido. Por ejemplo, el metano se mide mediante cromatografía de gases, mientras que el CO₂ se mide por absorción no dispersiva en el infrarrojo⁷. Previo a esto, las muestras se secan (hasta -80°C) con un *cryocooler*.

Las muestras en la estación VAG Ushuaia se toman una vez a la semana, en pares, previo a verificar que las condiciones meteorológicas sean las de base, es decir vientos provenientes del sector 90° - 270° y con velocidades mayores a 2.5 m/s. Se bombea aire durante 5 minutos a cada matrás, se cierra y se guarda para su posterior envío a NOAA. Las observaciones de aire en *flasks* analizadas en NOAA son trazables a la misma escala que se utiliza en la VAG Ushuaia para las observaciones continuas. Los resultados son accesibles a través de la web⁸ o a través de un ftp para usuarios autorizados (Lan y otros, 2023 a, b).

La Figura 8 muestra las mediciones hechas con en la VAG Ushuaia con el Picarro G2401 (en azul, promedios horarios) y las hechas con *flask* (en rojo), cualitativamente ambos métodos producen datos similares.

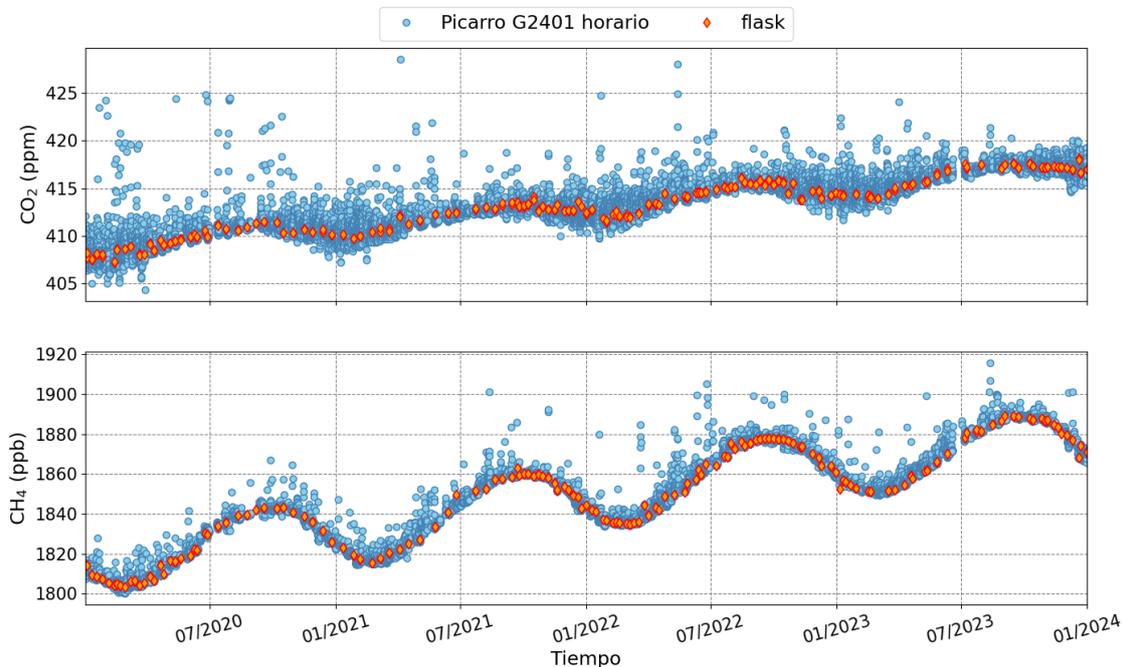


Figura 8: observaciones de CO₂ (panel superior) y CH₄ (panel inferior) realizadas con el analizador Picarro G2401 (promedios diarios, en azul) y con *flask* (rojo).

⁷ https://gml.noaa.gov/ccgg/behind_the_scenes/meas_analyzers.html

⁸ <https://gml.noaa.gov/dv/data/index.php?category=Greenhouse%252BGases&search=ushuaia>

Diferencia entre el promedio diario entre las observaciones con Picarro y con matraces

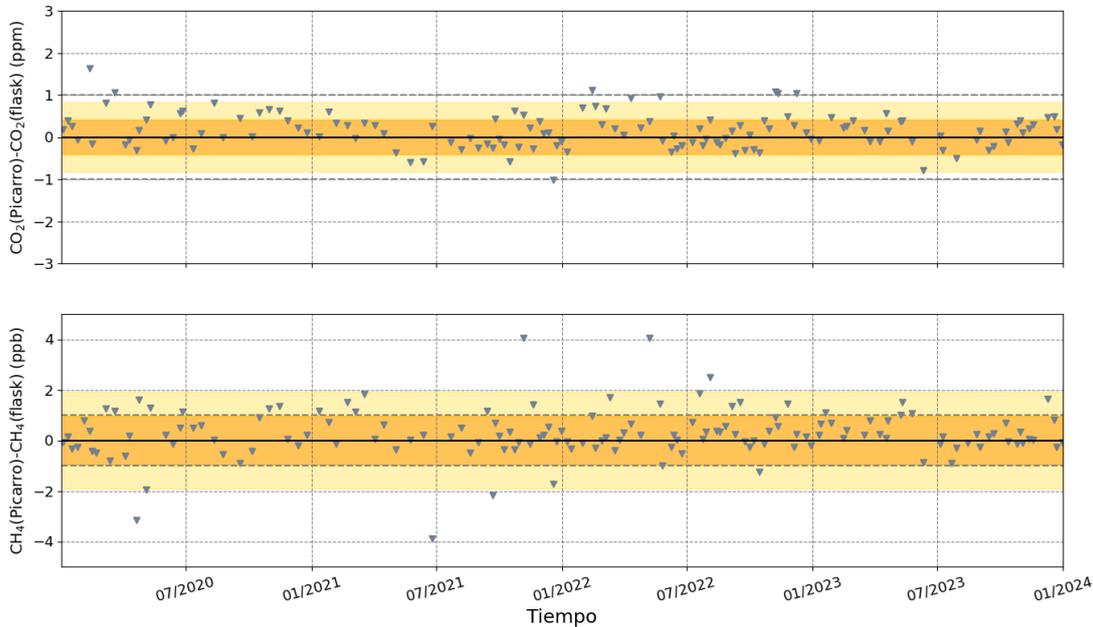


Figura 9: Diferencias entre las mediciones realizadas por ambos métodos.

Para poder cuantificar cuán buena es la performance del analizador Picarro G2401 y del post procesamiento de las observaciones realizado se procedió de la siguiente manera. Tanto para los datos de flask como de Picarro, se realizaron promedios diarios. Luego se tomaron las fechas comunes a los dos conjuntos de datos y se calculó la diferencia entre ambos. El resultado se muestra en la Figura 9, el panel superior corresponde a las observaciones de CO₂ y el panel inferior corresponde a las observaciones al CH₄. En ambos casos se muestran las franjas correspondientes a $\pm 1\sigma$ (anaranjado) y a $\pm 2\sigma$ (amarillo), en línea punteada se indica el rango ± 1 ppm (panel superior) y el rango ± 1 ppb (panel inferior). Para el caso del CO₂, el 74.3% de los casos cae dentro de la franja $\pm 1\sigma$ y el 93.4% de los casos dentro de la franja $\pm 2\sigma$. Para el caso del CH₄, estos porcentajes son 76.2% y 95.2% respectivamente. Esto nos permite concluir que tanto las mediciones realizadas por el analizador Picarro G2401 y el trabajo de postprocesamiento de las mismas producen resultados en buena concordancia con un método independiente. Además, las diferencias observadas muestran una alta precisión y fiabilidad en el analizador Picarro G2401. Cabe destacar al realizar promedios diarios, en el caso del Picarro se consideran muchos más puntos, y que las tomas de aire para cada método están separadas unos pocos metros; es decir el resultado podría mejorarse si se controlara alguno de estos aspectos.

4. CONCLUSIONES

El objetivo de esta nota técnica es documentar los procedimientos de calibración y de procesamiento de las mediciones de CO₂ y CH₄ realizadas con el analizador Picarro G2401 en la estación VAG Ushuaia y evaluar la calidad de este proceso comparando nuestros resultados con las mediciones realizadas dentro del programa de mediciones de gases de efecto invernadero de la NOAA.

En esta nota técnica se describen los pasos necesarios para realizar la calibración de las mediciones con el analizador Picarro G2401 instalado en la estación VAG Ushuaia, y cómo procesar dichas mediciones para obtener valores agregados representativos de CO₂ y CH₄ atmosférico, representativos de las condiciones de fondo de la estación. Los resultados muestran que las observaciones realizadas con el Picarro son aceptables al compararlas con las obtenidas mediante un método independiente.

Si bien el Picarro G2401 mide también fracción molar de CO, en esta nota técnica elegimos trabajar solo con CO₂ y CH₄ debido a varios factores: i) ruido del analizador en las mediciones de CO, ii) dificultades con la calibración de las mediciones de CO, ya que por un lado el CO no es estable dentro del tanque con gas de referencia y tampoco se cuenta con un standard de baja concentración, inferior a los valores típicos observados en Ushuaia (entre 30 y 60 ppb).

En la actualidad el procesamiento de las mediciones de gases de efecto invernadero en el marco de las actividades del programa de Vigilancia de la Atmósfera Global es poco sistemático y depende de las condiciones de cada estación. Es recomendable revisar la regla de los 2/3 y evaluar si otros métodos para la asignación de banderas para los datos agregados podrían ser superiores. Es recomendable también analizar las observaciones de CO₂ y CH₄ junto con el CO, el cociente CO/CO₂ o con mediciones de carbono negro, para así identificar situaciones de contaminación proveniente de procesos de combustión. Es importante para mediciones continuas de GEI separar aquellas observaciones que están fuertemente influenciadas por fuentes locales (flujos que ocurren a menos de algunos kilómetros) de aquellas afectadas por fenómenos de transporte en escalas regionales (algunas decenas de kilómetros) y de gran escala (cientos a miles de kilómetros). Este tipo de análisis puede enriquecerse de un conjunto más amplio y detallado de banderas.

Es recomendable también revisar el comportamiento (estabilidad, deriva, etc.) del instrumento a lo largo del tiempo, las mediciones del tanque target pueden usarse para este fin.

Sería ideal implementar un servidor común para operadores locales y usuarios que físicamente se encuentran en un lugar diferente a la estación de manera de unificar la ubicación de los datos crudos y calibrados y así optimizar el guardado y flujo de la información que le pertenece al SMN.

5. REFERENCIAS

Barlasina M. E., G. Carbajal Benítez, L. F. Condori y G. E. Copes, 2019: Análisis de las condiciones de background de la estación VAG Ushuaia. Nota Técnica SMN 2019-62.

Gambarte, G., Condori, L., Petruzzi, E. y M.E. Ruiz, 2024: Analizador de gases Picarro G5310 en la estación VAG Ushuaia: instalación, operación y mantenimiento. Nota Técnica SMN 2024-170.

Gambarte, G., Condori L., Petruzzi E., 2023: Sistema de Calibración del Analizador de Concentración de Gas PICARRO G2401. Nota técnica SMN 2023-136.

Hall, B. D., Crotwell, A. M., Kitzis, D. R., Mefford, T., Miller, B. R., Schibig, M. F., and Tans, P. P. 2021: Revision of the World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) CO₂ calibration scale, Atmos. Meas. Tech., 14, 3015–3032, <https://doi.org/10.5194/amt-14-3015-2021>

Hazan, L., Tarniewicz, J., Ramonet, M., Laurent, O., and Abbaris, A., 2016: Automatic processing of atmospheric CO₂ and CH₄ mole fractions at the ICOS Atmosphere Thematic Centre, Atmos. Meas. Tech., 9, 4719–4736, <https://doi.org/10.5194/amt-9-4719-2016>

Lan, X., J.W. Mund, A.M. Crotwell, M.J. Crotwell, E. Moglia, M. Madronich, D. Neff and K.W. Thoning, 2023a: Atmospheric Methane Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1983-2022, Version: 2023-08-28, <https://doi.org/10.15138/VNCZ-M766>

Lan, X., J.W. Mund, A.M. Crotwell, M.J. Crotwell, E. Moglia, M. Madronich, D. Neff and K.W. Thoning, 2023b: Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968-2022, Version: 2023-08-28, <https://doi.org/10.15138/wkji-f215>

Rella, C. W., Chen, H., Andrews, A. E., Filges, A., Gerbig, C., Hatakka, J., Karion, A., Miles, N. L., Richardson, S. J., Steinbacher, M., Sweeney, C., Wastine, B., and Zellweger, C. 2013: High accuracy measurements of dry mole fractions of carbon dioxide and methane in humid air, Atmos. Meas. Tech., 6, 837–860, <https://doi.org/10.5194/amt-6-837-2013>, 2013.

WMO, 2020 (a): System and Performance Audit of Surface Ozone, Carbon Monoxide, Methane and Carbon Dioxide at the Global GAW Station Ushuaia, Argentina, 2020, GAW Report No. 252 WCC-Empa Report 19/3.

WMO, 2020 (b): 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2019), GAW Report No. 255, Geneva, Switzerland.

WMO, 2013: Guidelines for Continuous Measurements of Ozone in the Troposphere. GAW Report No. 209

6. ANEXO

6.1 Tanques para calibración de gases de efecto invernadero

Tabla 2: Tanques con gases de calibracion en uso con el Picarro G2401.

| Cilinder IDs | CH ₄ (ppb) | σ (ppb) | N ₂ O (ppb) | σ (ppb) | CO (ppb) | σ (ppb) | CO ₂ (ppm) | σ (ppb) | P (PSI) |
|----------------|--------------------------|------------|---------------------------|------------|-------------|------------|--------------------------|------------|------------|
| 120614_CB09197 | 1778,0 | 0,08 | 321,66 | 0,09 | 90,45 | 1,01 | 329,5 | 0,02 | 1090 |
| 82549 | 1948,6 | NA | 331,51 | NA | 143,79 | 0,06 | 419,1 | NA | 2300 |
| 130822_CB10205 | 2397,6 | 0,13 | 326,81 | 0,04 | 278,47 | 0,19 | 427,1 | 0,02 | 1400 |

6.2 Tanque target

- CO: 194 ppb
- CO₂: 454 ppm
- CH₄: 2058 ppb

6.3 Condiciones de background aceptables para Ushuaia

- viene que proviene de la dirección 90°- 270°
- viento con intensidad > 2.5 m/s

6.4 Toma de aire

La toma de aire tiene un total 7 metros de largo, de los cuales los primeros 3 metros están dentro del laboratorio, luego hay un metro en el entretecho y los 3 metros restantes se encuentran en la parte exterior del edificio. La manguera es de synflex 1300 de 3/8" de diámetro la cual permite una mejor flexibilidad y no altera las mediciones del instrumental. Como se puede ver en la Figura 10, la toma del Picarro G2401 es diferente a la toma de aire del Picarro G5310 (mediciones continuas de N₂O y CO) de manera de permitir la independencia de los equipos, lo que implica ventajas no solo en la calidad de los datos sino también al momento de realizar tareas de mantenimiento en uno de los equipos sin afectar al otro.



Figura 10: Izquierda, toma exterior. Derecha, toma exterior vista desde el techo indicando sus respectivas tomas.

6.5 Anexo WCDGG

| Item | Number of digits | No Data expression | Content | Detail |
|---------------|------------------|--------------------|---|---|
| Site_gaw_id 3 | | - | Site code | 3-letter site identification code as defined by GAWSIS for stationary platforms |
| Year | 4 | -999 | Start year | Initial calendar year of observation |
| Month | 2 | -9 | Start month | Initial calendar month of observation |
| Day | 2 | -9 | Start day | Initial day of observation |
| Hour | 2 | -9 | Start hour | Initial hour of observation |
| Minute | 2 | -9 | Start minute | Initial minute of observation |
| Second | 2 | -9 | Start second | Initial second of observation |
| Year | 4 | -999 | End year | Final calendar year of observation |
| Month | 2 | -9 | End month | Final calendar month of observation |
| Day | 2 | -9 | End day | Final day of observation |
| Hour | 2 | -9 | End hour | Final hour of observation |
| Minute | 2 | -9 | End minute | Final minute of observation |
| Second | 2 | -9 | End second | Final second of observation |
| Value | Value | -999.999 | Observation value | Reported mole fraction, isotope ratio or radioactivity. Units depend on trace gas species. |
| Value_unc | Value_unc | -999.999 | Uncertainty based on standard deviation | Standard deviation of the reported mean value when Nvalue is greater than 1. Units depend on trace gas species. |
| Nvalue | Nvalue | -9 | Number of measurements | Number of individual measurements used to compute reported values |
| Latitude | Latitude | -1000 | Latitude | Latitude of sampling location in decimal degrees (north: +; south: -) |
| Longitude | Longitude | -1000 | Longitude | Longitude of sampling location in decimal degrees (east: +; west: -) |
| Altitude | Altitude | -999.999 | Elevation + intake height | Altitude (elevation + intake height) of air sample collection. Units are meters above sea level (masl). |
| Elevation | Elevation | -999.999 | Station height | Station height (m) above sea level |
| Intake_height | Intake_height | -999.999 | Sampling height | Sampling height (depth) of air (seawater) above ground (below sea level) (height: +; depth: -) (m) |
| Flask_no | Flask_no | -999.999 | Flask identifier | Identification code (or number) of flask used for observation |

| | | | | |
|--------------------|--------------------|----------|------------------------------------|--|
| ORG_QCflag | ORG_QCflag | -999.999 | Original data quality control flag | Details of original data quality control flags should be specified by contributors in metadata |
| QCflag | QCflag | -9 | WDCGG data flag | 1 Valid (background) data considered "background" 2 Valid data considered valid other than "background," or all valid data without categorization 3 Invalid data considered unfit for use (questionable/erroneous/absent data) Details of correspondence between original data quality control flags and WDCGG data flags should be specified by contributors in metadata. |
| Instrument | Instrument | -9 | Instrument number | Instrument specification indicated in header |
| Measurement_method | Measurement_method | -9 | Measurement method code | Measurement method employed. |
| Scale | Scale | -9 | Scale code | Employed scale in observation |

Instrucciones para publicar Notas Técnicas

En el SMN existieron y existen una importante cantidad de publicaciones periódicas dedicadas a informar a usuarios distintos aspectos de las actividades del servicio, en general asociados con observaciones o pronósticos meteorológicos.

Existe no obstante abundante material escrito de carácter técnico que no tiene un vehículo de comunicación adecuado ya que no se acomoda a las publicaciones arriba mencionadas ni es apropiado para revistas científicas. Este material, sin embargo, es fundamental para plasmar las actividades y desarrollos de la institución y que esta dé cuenta de su producción técnica. Es importante que las actividades de la institución puedan ser comprendidas con solo acercarse a sus diferentes publicaciones y la longitud de los documentos no debe ser un limitante.

Los interesados en transformar sus trabajos en Notas Técnicas pueden comunicarse con Ramón de Elía (rdelia@smn.gov.ar), Luciano Vidal (lvidal@smn.gov.ar) o Martin Rugna (mrugna@smn.gov.ar) de la Dirección Nacional de Ciencia e Innovación en Productos y Servicios, para obtener la plantilla WORD que sirve de modelo para la escritura de la Nota Técnica. Una vez armado el documento deben enviarlo en formato PDF a los correos antes mencionados. Antes del envío final los autores deben informarse del número de serie que le corresponde a su trabajo e incluirlo en la portada.

La versión digital de la Nota Técnica quedará publicada en el Repositorio Digital del Servicio Meteorológico Nacional. Cualquier consulta o duda al respecto, comunicarse con Melisa Acevedo (macevedo@smn.gov.ar).