MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

SO2

Laboratorio Nacional de Referencia
(RD 102/2011 de 28 de enero)

INFORME FINAL EI 02/2018(G2) ***MODIFICADO*** DEL II EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO Y III DE DIÓXIDO DE AZUFRE DEL PROGRAMA DE EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN"IN SITU" DE GASES ATMOSFÉRICOS (2017)

A petición de alguno de los participantes en el II ejercicio de intercomparación de CO y III ejercicio de intercomparación de SO_2, se ha procedido a la revisión de los resultados del presente ejercicio de intercomparación. Tras dicha revisión se procede a la emisión del presente informe que modifica los siguientes apartados:

- ***Apartado 5.3. Comprobación por comparación del valor asignado y su incertidumbre típica con parámetros obtenidos por estadística robusta***
  Se modifican las tablas 19 y 20, incluyendo una columna con el cumplimiento del criterio $x^*- c_i \leq 2 x(u_{x^*-ci})$.
- ***Apartado 6.2. z´ score***
  Se modifican las figuras 12 y 13, y las tablas 35 y 36 por detectarse un error de cálculo en el resultado de z´ score de la concentración c3 tanto de SO_2 como de CO, así como la información derivada del análisis de dichos resultados.
- ***Apartado 6.4. Interpretación de los resultados.***
  Se modifican las tablas 39 y 40 en relación con los nuevos valores de z´score calculados, así como la información derivada del análisis de dichos resultados.
- ***Apartado 7. Conclusiones***
  Se modifican las conclusiones en relación con los nuevos valores de z´score calculados.

Todas las modificaciones realizadas quedan reflejadas en letra cursiva.

1 OBJETO

El objeto del programa de ejercicios de intercomparación de medida “in situ” de gases atmosféricos desarrollado por el Área de Contaminación Atmosférica (ACA) del Centro Nacional de Sanidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII) es garantizar a los organismos participantes la trazabilidad y la calidad de los datos generados por sus analizadores.

La participación en ejercicios de intercomparación permite a las redes de medida de la calidad del aire y/o laboratorios de calidad del aire que participan en los mismos, evaluar el desempeño, verificar la adecuación de los procedimientos que utilizan para la determinación de contaminantes atmosféricos en aire ambiente, y en el caso concreto de las redes de calidad del aire, cumplir con los objetivos de calidad de los datos establecidos en la legislación (Anexo V del RD 102/2011 de 28 de enero, modificado por Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire). En definitiva, los objetivos de estos ejercicios de intercomparación son:

- garantizar a las redes de vigilancia de la calidad del aire en España la trazabilidad y la calidad de los datos;
- cumplir con los objetivos de calidad de los datos fijados en la legislación pertinente, y
- garantizar que las distintas redes proporcionen datos comparables y que la evaluación (medición) de la calidad del aire se realice de una forma armonizada.

En el marco del citado programa de ejercicios de intercomparación de medida "in situ" de gases atmosféricos, el ISCIII ha organizado en el año 2017 el II ejercicio de intercomparación "in situ" de CO y el III de SO_2.

2 ANTECEDENTES

Con fecha 29 de enero de 2011 se publicó el RD 102/2011, de 28 de enero, modificado por Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, según el cual el Centro Nacional de Sanidad Ambiental (CNSA) del ISCIII es designado Laboratorio Nacional de Referencia de calidad del Aire, y como tal tiene, entre otras funciones, la coordinación a escala nacional de la correcta utilización de los métodos de referencia y la demostración de la equivalencia de los métodos que no sean de referencia.

Además, el citado RD indica en el punto III del anexo V que:

III. Garantía de calidad de la evaluación de la calidad del aire ambiente: Verificación de los datos. Con el fin de asegurar la exactitud de las mediciones y el cumplimiento de los objetivos de calidad de los datos fijados en el apartado I, las autoridades y organismos competentes designados en virtud del artículo 3.3.a) deberán:

> *a) Garantizar la trazabilidad de todas las mediciones efectuadas en relación con la evaluación de la calidad del aire ambiente en virtud de los artículos 6, 8 y 10, de conformidad con los requisitos establecidos en la norma armonizada aplicable a los laboratorios de ensayo y calibración, es decir, la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025: «Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración».*

Desde el año 2010 el ISCIII organiza anualmente, ejercicios de intercomparación "in situ" de gases atmosféricos en el laboratorio de intercomparaciones del Área de Contaminación Atmosférica del Centro Nacional de Sanidad Ambiental.

El ACA tiene implantado un sistema de calidad UNE-EN ISO/IEC 17025 y está acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) como laboratorio de ensayo desde el año 2000. En el alcance de su acreditación 223/LE460 se incluyen los métodos de determinación de contaminantes gaseosos SO_2, NO, NO_2, O_3, CO y C_6H_6 en aire ambiente de acuerdo a los métodos de referencia establecidos en el RD 102/2011, y en la Directiva 2015/1480/CE.

Por otro lado, el ISCIII es, a través del ACA del CNSA, laboratorio asociado al Centro Español de Metrología por ser depositario del Patrón Nacional de Ozono (RD 250/2004 de 6 de febrero, modificado por el RD 1587/2009 de 16 de octubre), lo cual lo sitúa en el nivel más alto de la cadena metrológica para este parámetro.

En este marco metrológico y para dar cumplimiento a la legislación vigente el ACA, como Laboratorio Nacional de Referencia, participa periódicamente en los ejercicios de intercomparación comunitarios organizados por el Laboratorio de Referencia Europeo para la Contaminación Atmosférica (ERLAP) del Joint Research Centre (JRC) y cuenta para ello con un Laboratorio de Intercomparaciones destinado a la organización de intercomparaciones de medida "in situ" de gases en aire ambiente.

2 PLANIFICACIÓN

En febrero de 2017, el ISCIII informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el segundo semestre de 2017 de un ejercicio de intercomparación "in situ" de CO y SO_2, en el laboratorio de intercomparaciones del ISCIII. Para ello, se envió, vía mail, un formulario de registro en el ejercicio de intercomparación, que fue contestado afirmativamente por 18 redes.

El ejercicio fue programado en tres fechas distintas con 6 participantes en cada una de ellas, respectivamente:

Grupo 1: del 28 al 29 de noviembre de 2017
Grupo 2: del 30 de noviembre al 1 de diciembre de 2017
Grupo 3: del 12 al 13 de diciembre de 2017

En el mes de octubre, el ISCIII remitió por correo electrónico a los participantes, la documentación que se cita a continuación, solicitando además la confirmación final de asistencia al ejercicio:

- Protocolo para la organización de ejercicios de intercomparación de gases *"in situ"*;
- Listado de participantes, distribución y fechas.

Finalmente, confirmaron su asistencia al ejercicio de intercomparación de CO y SO_2 en las fechas correspondientes al grupo 2, los siguientes participantes:

- Andalucía (Laboratorio)
- Asturias
- Ayuntamiento de Zaragoza
- Baleares*
- Cantabria

- Castilla La Mancha
- Comunidad de Madrid

(*) No participó por problemas técnicos con su analizador durante el ejercicio de intercomparación de CO del grupo 1, finalmente participó en el grupo 2 y por lo tanto se evalúa en este informe.

El personal participante del ISCIII, fue:

D. José Miguel de Miguel Gómez

D.ª María de los Desamparados Soriano Rodriguez

D.ª Patricia Abad Valle

Con el fin de preservar la confidencialidad de los resultados, los distintos participantes han sido identificados con un código alfanumérico X_Y, donde X es una letra correlativa del alfabeto e Y se corresponde con el número de grupo en el que se ha participado. Este informe corresponde al grupo 2 de la intercomparación de CO y SO_2 de 2017.

3 DESARROLLO DEL EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

3.1 CRONOGRAMA

La duración del ejercicio de intercomparación fue de 2 días, contando con el tiempo necesario para la instalación, estabilización y desmontaje de los equipos, siendo el cronograma final el siguiente:

- Día 30/11/2017:

08:30 h a 11:00 h:	Llegada de los participantes, instalación de los equipos en los distintos puestos de trabajo.
11:00 h a 13:30 h:	Comprobación del estado de los analizadores (verificación/calibración y/o diagnósticos y mantenimientos que cada participante considere pertinente).
13:30 h a 14:30 h:	Comida en la cafetería del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII).
14:30 h a 18:00 h:	Inicio de la intercomparación. Generación de las mezclas de gas de intercomparación y medición por parte de los participantes.

- Día 01/12/2017:

08:30 h a 10:30 h:	Generación de las últimas mezclas de gases. Finalización de la intercomparación.

10:30 h a 12:30 h: Recogida de datos, comprobación del estado de los analizadores si procede y desinstalación de los equipos.

3.2 EQUIPOS Y MATERIAL NECESARIO

Cada participante aportó el equipo (analizador, material de referencia, aire cero y sistema de adquisición de datos), que consideraron necesario para la comprobación "in situ" del estado de sus analizadores de CO y SO_2 (verificación/calibración previa al ensayo), la realización de las mediciones y la adquisición de datos del gas de ensayo.

Las tablas 1 y 2 muestran los analizadores, aire cero y materiales de referencia aportados por cada participante para la realización del ejercicio de intercomparación en el ISCIII:

ANALIZADORES SO_2
MARCA/MODELO
Teledyne API / 100E
TELEDYNE 100E
THERMO 43i
No indica
610916423
Teledyne T100
ANALIZADORES CO
Teledyne API/ T 300
Teledyne API/ T 300
Teledyne API 300 E
THERMO 48i

60371 51 53
TELEDYNE/T300

Tabla 1 – Analizadores de dióxido de azufre y monóxido de carbono aportados por los distintos participantes

SO_2			
PARTICIPANTE	**AIRE CERO**	**MATERIAL DE REFERENCIA**	
A_2	Generador de aire cero API 701	Mezcla de SO_2/N_2	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	20,18 µmol/mol
		U (k =2)	0,37 µnmol/mol
		Caducidad	15/03/2020
		Certificado	ENAC
B_2	**Aire sintético Praxair**	Mezcla de SO_2/N_2	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	20,28 µnmol/mol
		U (k =2)	0,37 µnmol/mol
		Caducidad	10/02/2020
		Certificado	ENAC
C_2	Generador de aire cero THERMO 1160		
		Fabricante	Linde
		Concentración	20,65 µmol/mol
		U (k =2)	1 %
		Caducidad	10/10/2019
		Certificado	ENAC
D_2	**Generador de aire cero THERMO 1160**	Mezcla de SO_2/CO/NO	
		Fabricante	Abelló Linde
		Concentración	19,86 µmol/mol

		U (k =2)	2 %
		Caducidad	24/04/2019
		Certificado	No ENAC
E_2	STAIR, EIFR/OI, OO1	Mezcla de SO_2/N_2	
		Fabricante	CARBUROS METALICOS
		Concentración	40,19 nmol/mol
		U (k =2)	0,61 νmol/mol
		Caducidad	04/05/2018
		Certificado	ENAC
F_2	**API /701/**	Mezcla de SO_2/N_2	
		Fabricante	Air Liquide
		Concentración	25,18 µmol/mol
		U (k =2)	0.6 µmol/mol
		Caducidad	21/03/2018
		Certificado	ENAC
CO			
PARTICIPANTE	**AIRE CERO**	**MATERIAL DE REFERENCIA**	
A_2	Generador de aire cero API 701	Mezcla de CO	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	516,4 µmol/mol
		U (k =2)	2,9 µmol/mol
		Caducidad	14/03/2019
		Certificado	ENAC
B_2	**Generador de aire cero API 701**	Mezcla de CO	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	523,9 µmol/mol
		U (k =2)	2,9 µmol/mol
		Caducidad	12/09/2018
		Certificado	ENAC

C_2	Generador de aire cero THERMO 1160	Mezcla de CO	
		Fabricante	Linde
		Concentración	502,7 µmol/mol
		U (k =2)	1,1 %
		Caducidad	31/10/2019
		Certificado	ENAC
D_2	**Generador de aire cero THERMO 1160**	Mezcla de SO_2 /CO/NO	
		Fabricante	Abelló Linde
		Concentración	400,1 µmol/mol
		U (k =2)	2 %l
		Caducidad	24/04/2019
		Certificado	No ENAC
E_2	STAIR, EIFR/OI, OO1	Mezcla de CO/Aire	
		Fabricante	CARBUROS METALICOS
		Concentración	803,7 µmol/mol
		U (k =2)	7,3 µmol/mol
		Caducidad	04/05/2019
		Certificado	ENAC
F_2	API /701	**Mezcla de CO/N_2**	
		Fabricante	Air Liquide
		Concentración	5051 nmol/mol
		U (k =2)	151 nmol/mol
		Caducidad	13/09/2020
		Certificado	ENAC

Tabla 2 – Gas cero y material de referencia aportados por los distintos participantes para la realización del control de calidad y/o calibración en el ISCIII de los analizadores

Todos los participantes trajeron equipos y material para llevar a cabo alguna actuación de calibración o control de calidad en las instalaciones del ISCIII, con carácter previo y/o posterior a la medición de las mezclas de gas para la comparación.

3.3 ITEMS DE ENSAYO

Los ítems de ensayo son mezclas de gas de concentración conocida, generadas a partir de un material de referencia certificado, un gas de dilución que no debe contener el máximo de impureza permitida del gas que se va comparar y de un sistema de dilución dinámica.

Por tratarse de ítems de ensayo, producidos y medidos "in situ", no procede almacenamiento, manipulación o distribución de los mismos. Sin embargo, debe evaluarse la distribución uniforme de la mezcla a lo largo del sistema de distribución.

Las mezclas de gas para la comparación de SO_2 y CO se generaron mediante un generador de aire cero y un sistema de dilución dotado de dos controladores de caudal másico, con capacidad suficiente para garantizar el caudal necesario y la distribución uniforme de la mezcla de gas a cada participante. El ISCIII, a su vez, midió las concentraciones generadas mediante la utilización de dos analizadores de SO_2 y CO, situados al principio y final de la línea de distribución con el fin de confirmar que no se produce ninguna incidencia que pueda afectar a la medida a lo largo de la misma. Los equipos empleados para la generación de las concentraciones de SO_2 y CO son los que se describen a continuación:

- Sistema de dilución dotado de dos controladores de caudal másico, marca MCZ, código interno ZA-JÑ-01;
- Analizadores de SO_2, marca THERMO ENVIRONMENTAL 43i código interno ZA-AN-43 y ZA-AN-44.
- Analizadores de CO, marca THERMO ENVIRONMENTAL 48i código interno ZA-AN-45 y ZA-AN-46.
- Sistema de filtrado de aire cero, marca MCZ, código interno ZA-AZ-04.

El material de referencia empleado para la generación de las mezclas de gas fue el siguiente:

Mezcla de SO_2/N_2:	Fabricante:	Carbagas
	Concentración:	100,1 μmol/mol
	Incertidumbre:	0,7 %
	Fecha de caducidad:	14/05/2018
	Certificado:	Carbagas Nº 6170 (SCS)
Mezcla de CO/Aire:	Fabricante:	Linde
	Concentración:	19950 μmol/mol
	Incertidumbre:	1 %
	Fecha de caducidad:	17/04/2018
	Certificado:	Linde Nº 1423-2013 (ENAC)

3.4 PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN

Para la realización del ejercicio de intercomparación se generó un gas cero (c0) y cinco concentraciones diferentes de SO_2 y CO (c1, c2, c3, c4 y c5), con una concentración teórica máxima de 150 nmol/mol de SO_2 y de 30 µml/mol de CO, respectivamente.

En el caso del SO_2, el gas cero se generó durante una hora y media, desechándose la primera hora y tomando como resultado de la comparación el promedio de 30 min de la siguiente media hora. El resto de las concentraciones de SO_2 se generaron durante un periodo de tiempo de 2 h, exceptuando la primera concentración que se generó durante un periodo de 2 h y 30 min. La primera media hora se desechó al considerarse periodo de estabilización y de la siguiente hora y media se realizaron tres medidas de cada concentración (tomadas igualmente como promedios de 30 min), excepto en la primera concentración en la que se desechó la primera hora.

Para el CO, el gas cero se generó durante una hora y media, desechándose la primera hora y tomando como resultado de la comparación el promedio de 30 min de la siguiente media hora. El resto de las concentraciones de CO se generaron durante un periodo de tiempo de 1h y 30 min. La primera media hora se desechó al considerarse periodo de estabilización y de la siguiente hora se realizaron tres medidas de cada concentración (tomadas como promedios de 20 min).

La figura 1 muestra la secuencia de concentraciones generadas para el ejercicio de intercomparación:

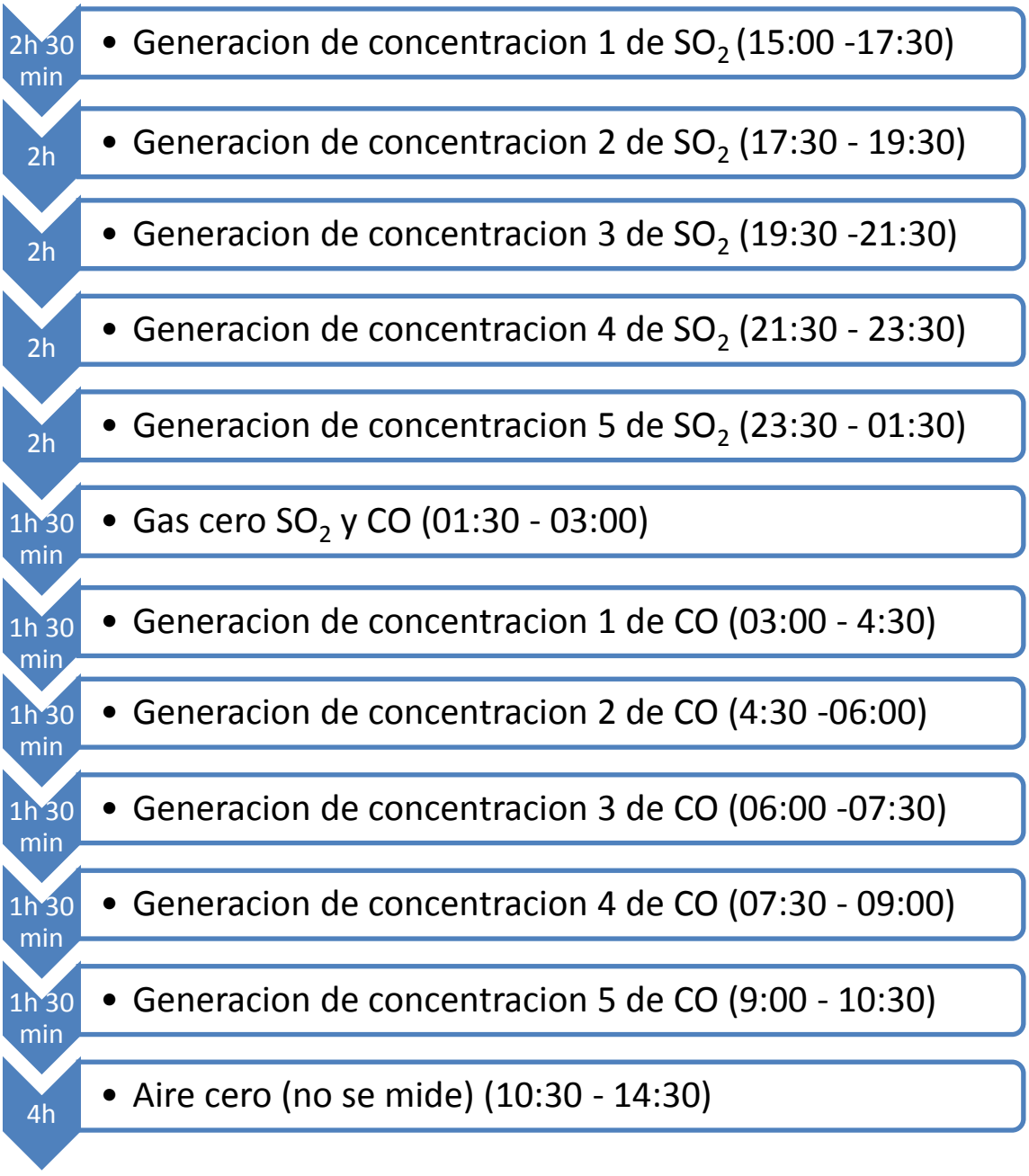


Figura 1: Cronograma de la generación de concentraciones de SO_2 y CO

4 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LOS PARTICIPANTES

4.1 Dióxido de azufre

Las tablas 3, 4, 5, 6, 7 y 8 muestran los resultados obtenidos por cada participante para cada una de las concentraciones (c0, c1, c2, c3, c4 y c5) generadas durante el ejercicio de intercomparación para SO_2.

PARTICIPANTE	c0
A_2	0,29
B_2	0,21
C_2	0,11
D_2	0,42
E_2	0,06
F_2	-0,47

Tabla 3. - Resultados de la concentración c0 de SO_2 informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c1	U (k =2)
A_2	124,89	11,13
B_2	117,82	10,52
C_2	122,13	5,37
D_2	113,27	5,00
E_2	122,70	7,34
F_2	117,85	6,03

Tabla 4. - Resultados de la concentración c1 de SO_2 informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c2	U (k =2)
A_2	71,01	6,68
B_2	68,10	6,43
C_2	70,77	3,80
D_2	65,64	3,36
E_2	71,16	4,25
F_2	68,18	4,10

Tabla 5. - Resultados de la concentración c2 de SO_2 informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c3	U (k =2)
A_2	105,95	9,56
B_2	101,45	9,17
C_2	105,62	4,86
D_2	97,91	4,46
E_2	106,04	6,33
F_2	101,92	5,40

Tabla 6. - Resultados de la concentración c3 de SO_2 informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c4	U (k =2)
A_2	35,49	3,78
B_2	34,97	3,72
C_2	36,59	2,75
D_2	33,74	2,50
E_2	36,40	2,16
F_2	34,79	3,01

Tabla 7. - Resultados de la concentración c4 de SO_2 informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c5	U (K =2)
A_2	141,56	12,51
B_2	134,50	11,91
C_2	140,61	5,94
D_2	130,04	5,68
E_2	140,87	8,40
F_2	135,61	6,80

Tabla 8. - Resultados de la concentración c5 de SO_2 informada por los distintos participantes.

4.2 Monóxido de carbono

Las tablas 9, 10, 11, 12, 13 y 14 muestran los resultados obtenidos por cada participante para cada una de las concentraciones (c0, c1, c2, c3, c4 y c50) generadas durante el ejercicio de intercomparación para CO.

PARTICIPANTE	c0
A_2	0,00
B_2	0,03
C_2	0,08
D_2	-0,18
E_2	0,02
F_2	-0,05
G_2	-0,11

Tabla 9. - Resultados de la concentración c0 de CO informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C1	U (k =2)
A_2	24,53	2,05
B_2	24,64	2,02
C_2	24,24	0,95
D_2	24,25	1,12
E_2	25,53	1,49
F_2	25,26	1,63
G_2	24,22	0,87

Tabla 10. - Resultados de la concentración c1 de CO informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C2	U (k =2)
A_2	19,71	1,66
B_2	19,83	1,65
C_2	19,70	0,79
D_2	19,44	0,92
E_2	20,12	1,17
F_2	20,37	1,29
G_2	19,60	0,87

Tabla 11. - Resultados de la concentración c2 de CO informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C3	U (k =2)
A_2	14,82	1,27
B_2	15,04	1,27
C_2	14,67	0,62
D_2	14,60	0,72
E_2	15,55	0,90
F_2	15,28	0,98
G_2	14,91	0,87

Tabla 12. - Resultados de la concentración c3 de CO nformada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C4	U (k =2)
A_2	6,81	0,62
B_2	6,84	0,64
C_2	6,69	0,34
D_2	6,50	0,44
E_2	6,89	0,40
F_2	6,98	0,47
G_2	6,93	0,87

Tabla 13. - Resultados de la concentración c4 de CO informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C5	U (k =2)
A_2	10,03	0,88
B_2	10,14	0,89
C_2	9,84	0,46
D_2	9,74	0,54
E_2	9,94	0,58
F_2	10,32	0,70
G_2	9,98	0,87

Tabla 14. - Resultados de la concentración c5 de CO informada por los distintos participantes

5 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El tratamiento estadístico diseñado para el programa de ejercicios de intercomparación de medida “in situ” de gases atmosféricos y por tanto para el presente ejercicio de intercomparación de SO_2 y CO, incluye:

- Comprobación de la distribución uniforme de las mezclas de gas.
- Determinación del valor asignado como valor de referencia y de su incertidumbre típica.
- Comprobación por comparación del valor asignado y su incertidumbre típica con parámetros obtenidos por estadística robusta.
- Determinación de la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación.

5.1 Comprobación de la distribución uniforme de las mezclas de gas

La comprobación de la distribución uniforme de la muestra se realiza “in situ” en el mismo momento en que se está realizando la comparación. Para ello, los analizadores de referencia instalados al inicio (analizador ISCIII_A) y al final (analizador ISCIII_B), del distribuidor, han medido a la vez y en las mismas condiciones que los participantes durante todo el ejercicio de intercomparación. De este modo, se han obtenido dos grupos de observaciones (analizador ISCIII_A y analizador ISCIII_B) que se emplean para comprobar que la mezcla que miden todos los participantes es la misma.

A partir de los resultados de este ensayo se calcula la incertidumbre típica debido a la falta de uniformidad de la mezcla ($u_{uniformidad}$) a lo largo del sistema de distribución, la cual se tiene en consideración en la estimación de la incertidumbre del valor asignado.

Para comprobar si realmente existe una diferencia significativa entre la mezcla medida por el analizador A situado al inicio del distribuidor de muestra y la medida por el analizador B situado al final del mismo, se realiza la determinación del estadístico D, calculado según establece el anexo A de la Norma UNE-EN ISO 16664:2008, de acuerdo con la ecuación:

$$D = \frac{x_{i,ISCIII_A} - x_{i,ISCIII_B}}{\sqrt{u^2_{ISCIII_A} + u^2_{ISCIII_B}}}$$

donde

$x_{i,ISCIIII_A}$ es la concentración de gas medida por el analizador ISCIII_A, situado al inicio de la línea de distribución, en nmol/mol para el SO_2 y en µmol/mol para el CO;

$x_{i,ISCIIII_B}$ es la concentración de gas medida por el analizador ISCIII_B, situado al final de la línea de distribución, en nmol/mol para el SO_2 y en µmol/mol para el CO ;

u_{ISCIII_A} es la incertidumbre típica estimada para la concentración de gas medida por el analizador ISCIII_A, situado al inicio de la línea de distribución, en nmol/mol para el SO_2 y en µmol/mol para el CO;

u_{ISCIII_B} es la incertidumbre típica estimada para la concentración de gas medida por el analizador ISCIII_B, situado al final de la línea de distribución, en nmol/mol para el SO_2 y en µmol/mol para el CO.

Los criterios de aceptación son:

D $\leq$ 2 las concentraciones medidas por los analizadores ISCIII_A y ISCIII_B son equivalentes y se ha producido una distribución uniforme de la mezcla;

D > 2 las concentraciones medidas por los analizadores ISCIII_A y ISCIII_B no son equivalentes.

A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de uniformidad se determina la incertidumbre debida a la falta de uniformidad que será considerada en la determinación de la incertidumbre típica del valor asignado.

La tabla 15 muestra los resultados obtenidos por los analizadores ISCIIII_A e ISCIII_B, situados al inicio y al final de la línea de distribución, respectivamente, para las concentraciones ensayadas de SO_2 durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	SO_2	u_{ISCIII_A}	SO_2	u_{ISCIII_B}	nmol/mol	
c1	118,00	2,10	119,75	2,13	1,75	0,6
c2	68,27	1,34	69,56	1,37	1,29	0,7
c3	101,81	1,85	103,55	1,88	1,74	0,7
c4	35,01	0,91	35,89	0,92	0,88	0,7
c5	135,17	2,38	137,28	2,41	2,11	0,6

Tabla 15.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCIIII_A e ISCIII_B, diferencia absoluta entre ambos y valor del estadístico D, para cada concentración de SO_2 generada

Todos los valores del estadístico D son inferiores a 2, por lo que no existe evidencia de que se haya producido una distribución no uniforme de las diferentes mezclas de gas SO_2 generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de SO_2, a partir de los resultados obtenidos es $u_{uniformidad}$ = 1,1 %.

La tabla 16 muestra los resultados obtenidos por los analizadores ISCIIII_A e ISCIII_B, situados al inicio y al final de la línea de distribución, respectivamente, para las concentraciones ensayadas de CO durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	CO	uISCIII_A	CO	uISCIII_B	µmol/mol	
c1	24,65	0,78	24,62	0,78	0,03	0,0
c2	19,79	0,74	19,53	0,74	0,26	0,2
c3	14,91	0,71	14,51	0,71	0,40	0,4
c4	6,76	0,68	6,39	0,68	0,38	0,4
c5	10,02	0,69	9,65	0,69	0,37	0,4

Tabla 16.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCIIII_A e ISCIII_B, diferencia absoluta entre ambos y valor del estadístico D, para cada concentración de CO generada

Todos los valores del estadístico D son inferiores a 2, por lo que no existe evidencia de que se haya producido una distribución no uniforme de las diferentes mezclas de gas CO generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de CO, a partir de los resultados obtenidos es $u_{uniformidad}$ = 1,7 %.

5.2 Determinación del valor asignado como valor de referencia y de su incertidumbre típica

Se entiende por valor asignado (ci), el valor atribuido como concentración de referencia a cada una de las concentraciones ensayadas, y que junto con su incertidumbre típica (uci) se ajusta al propósito del ejercicio de intercomparación.

Para la determinación del valor asignado se emplean como valores de referencia los determinados por los analizadores del ACA con trazabilidad a materiales de referencia certificados.

Para cada concentración de gas, el valor asignado se determina como el valor promedio de las mediciones realizadas por el analizador ISCIII_A y el analizador ISCIII_B:

$$c_i = \frac{x_{i,ISCIII_A} + x_{i,ISCIII_B}}{2}$$

donde

c_i es el valor asignado para cada concentración ensayada de SO_2 o CO, según corresponda, durante el ejercicio de intercomparación, en nmol/mol o µmol/mol.

$x_{i,ISCIII_A}$ es la concentración medida de SO2 o CO, según corresponda, por el analizador ISCIII_A, en nmol/mol o µmol/mol.

$x_{i,ISCIII_B}$ es la concentración medida de SO2 o CO, según corresponda, por el analizador ISCIII_B, en nmol/mol o µmol/mol.

La incertidumbre típica de medida de la mezcla de gas se determina para cada analizador, a partir de la incertidumbre típica de calibración del analizador y de la incertidumbre típica de repetibilidad de las 3 mediciones que se informan. Finalmente, la incertidumbre típica del valor asignado, se calcula

considerando las incertidumbres típicas de medida con cada analizador y la incertidumbre típica de uniformidad descrita en el apartado 5.5.1.

Las tablas 17 y 18 muestran los valores asignados y la incertidumbre típica asociada a los mismos, para cada concentración generada de SO_2 y de CO respectivamente.

	SO_2	
	c_i (nmol/mol)	u_{ci} (nmol/mol)
c1	118,88	1,96
c2	68,92	1,21
c3	102,68	1,71
c4	35,45	0,75
c5	136,23	2,23

Tabla 17.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de SO2

	CO	
	c_i (µmol/mol)	u_{ci} (µmol/mol)
c1	24,63	0,69
c2	19,66	0,62
c3	14,71	0,56
c4	6,57	0,49
c5	9,83	0,51

Tabla 18.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de CO

5.3 Comprobación por comparación del valor asignado y su incertidumbre típica con parámetros obtenidos por estadística robusta

El valor asignado para cada una de las concentraciones ensayadas se compara con el valor obtenido por métodos estadísticos robustos que evitan la influencia de valores extremos. Para la determinación de la media robusta (x*) y de su desviación típica (s*), se han seguido las directrices establecidas en el Algoritmo A del Anexo C de la Norma ISO 13528:2015, que se apoya en propiedades de la mediana que no se ven afectados por el tipo de población existente.

El sistema del algoritmo A, establecido en la Norma ISO 13528, se basa en la realización de un proceso reiterativo hasta la convergencia de los datos obtenidos, para finalmente obtener un valor central como media y una desviación típica robusta, a partir de los datos de los laboratorios participantes.

Seguidamente, se determina la diferencia entre la media robusta y el valor asignado, (|x* - ci|) y la incertidumbre típica de dicha diferencia (u(x*-ci)) estimada de acuerdo con la ecuación:

$$u_{(x^*-c_i)}=\sqrt{\frac{(1{,}25\ x\ s^*)^2}{p}+\ u_{ci}^2}$$

donde

s* es la desviación típica de la media robusta x*

p es el número de mediciones realizadas

u_{ci} es la incertidumbre típica del valor asignado

si la diferencia $|x^* - c_i|$ es menor o igual a dos veces su incertidumbre se considera correcto el valor asignado (c_i), si es superior a dos se debe investigar el motivo y se toma como valor asignado el valor obtenido para x*.

Las tablas 19 y 20, muestran los valores asignados c_i y su incertidumbre típica asociada u_{ci}, la media robusta (x*) y la desviación típica robusta (s*) obtenida tras la aplicación del algoritmo A, la diferencia $|x^* - c_i|$, y el cumplimiento con el criterio de aceptación establecido para la aceptación del valor asignado de SO_2 y CO, respectivamente.

	c_i (nmol/mol)	u_{ci} (nmol/mol)	x* (nmol/mol)	s* (nmol/mol)	ux* (nmol/mol)	x*-c_i (nmol/mol)	u x*-ci (nmol/mol)	CUMPLIMIENTO x*- ci < 2 * u x*-ci
c1	118,88	**1,96**	119,99	4,38	2,24	1,12	3,72	*CORRECTO*
c2	68,92	1,21	69,24	2,30	1,17	0,33	2,05	*CORRECTO*
c3	102,68	1,71	103,30	3,41	1,74	0,62	3,00	*CORRECTO*
c4	35,45	0,75	35,33	1,21	0,62	0,12	1,15	*CORRECTO*
c5	136,23	2,23	137,39	4,80	2,45	1,16	4,12	*CORRECTO*

Tabla 19.- Valor asignado, incertidumbre típica del valor asignado, media robusta, desviación típica robusta, diferencia |x* - c_i|, incertidumbre típica de la diferencia |x* - c_i| y resultado y cumplimiento del criterio de aceptación del valor asignado para SO_2

Todos los valores asignados c_i son compatibles con los valores obtenidos por estadística robusta, por lo que la evaluación del desempeño se realizará tomando como valores asignados de SO_2 e incertidumbres típicas de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 17.

	ci (µmol/mol)	uci (µmol/mol)	x* (µmol/mol)	s* (µmol/mol)	ux* (µmol/mol)	x*-ci (µmol/mol)	u x*-ci (µmol/mol)	CUMPLIMIENTO x*- ci < 2 * u x*-ci
c1	24,63	0,69	24,61	0,48	0,25	0,02	0,77	*CORRECTO*
c2	19,66	0,62	19,75	0,22	0,11	0,09	0,64	*CORRECTO*
c3	14,71	0,56	14,97	0,35	0,17	0,26	0,61	*CORRECTO*
c4	6,57	0,49	6,82	0,14	0,07	0,25	0,50	*CORRECTO*
c5	9,83	0,51	9,99	0,20	0,10	0,16	0,53	*CORRECTO*

Tabla 20.- Valor asignado, incertidumbre típica del valor asignado, media robusta, desviación típica robusta, diferencia |x* - c_i|, incertidumbre típica de la diferencia |x* - c_i| y resultado y cumplimiento del criterio de aceptación del valor asignado para CO

Todos los valores asignados c_i son compatibles con los valores obtenidos por estadística robusta, por lo que la evaluación del desempeño se realizará tomando como valores asignados de CO e incertidumbre típica de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 18.

5.4 Determinación de la desviación típica para la evaluación del desempeño

Para la determinación de la desviación típica objetivo, se ha seguido el procedimiento usado por la Asociación de Laboratorios Nacionales de Referencia de Calidad del Aire en Europa (AQUILA), específico para ejercicios de intercomparación de gases en aire ambiente, según el cual la desviación típica se determina para el rango de aplicación de la comparación, por regresión lineal.

La regresión lineal se ha realizado entre el valor medido en el gas de dilución y la repetibilidad permitida para cada gas en el límite superior del rango de la comparación. De acuerdo con la Norma UNE-EN 14212:2013, la desviación típica de repetibilidad permitida en el gas de rango es el 1,5 % para el SO_2, según la Norma UNE-EN 14626:2013, la desviación típica de repetibilidad permitida en el gas de rango es el 3 % para el CO.

La dispersión se calcula según la siguiente ecuación para cada concentración [ ] ensayada durante la comparación.

$$\hat{\sigma} = a \times [\ ] + b$$

donde

$\hat{\sigma}$ es la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación

a es la pendiente obtenida de la regresión lineal

b es el término independiente de la regresión lineal

[ ] es la concentración ensayada durante la comparación

Los valores de a y b obtenidos para el presente ejercicio de intercomparación son:

Para SO_2: a = 0,008 y b = 1

Para CO: a = 0,027 y b = 0,1

Las tablas 21 y 22 muestran los valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de SO_2 y CO respectivamente. El valor de $\hat{\sigma}$ obtenido se utilizará para la determinación del estadístico de desempeño z´score, pertinente.

	ˆσ (SO2)
c1	1,9
c2	1,5
c3	1,8
c4	1,3
c5	2,1

Tabla 21.- Valores de ˆ σ obtenidos para cada concentración de SO_2

	ˆσ (CO)
c1	0,7
c2	0,6
c3	0,5
c4	0,3
c5	0,4

Tabla 22.- Valores de ˆ σ obtenidos para cada concentración de CO

6 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes, se realiza a partir de los siguientes estadísticos:

- Estimación del sesgo del laboratorio
- Determinación del z´score
- Número E_n

6.1 Estimación del sesgo del laboratorio

Considerando x_i como el resultado informado por los laboratorios participantes para cada concentración de gas ensayada, se estima el sesgo S como:

$$S = xi - ci$$

donde ci es el valor asignado.

Los criterios establecidos para la evaluación del sesgo son:

$\|S\| \leq 2{,}0 \times \hat{\sigma}$	Resultados satisfactorios
$3{,}0 \times \hat{\sigma} \geq \|S\| > 2{,}0 \times \hat{\sigma}$	Resultados cuestionables
$\|S\| > 3{,}0 \times \hat{\sigma}$	Resultados no satisfactorios

6.1.1 Dióxido de azufre

Las tablas 23, 24, 25, 26 y 27 muestran el valor del sesgo (S) expresado en nmol/mol y el error relativo (ER) expresado en %, obtenidos por cada uno de los participantes con respecto al valor asignado a cada concentración de SO_2.

c1	x* = 118,88	S	ER
A_2	**124,89**	**-6,01**	**-5,1%**
B_2	**117,82**	**1,06**	**0,9%**
C_2	**122,13**	**-3,25**	**-2,7%**
D_2	**113,27**	**5,61**	**4,7%**
E_2	**122,70**	**-3,82**	**-3,2%**
F_2	**117,85**	**1,03**	**0,9%**

Tabla 23. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de SO_2 (118,88 nmol/mol)

c2	x* = 68,92	S	ER
A_2	**71,01**	**-2,09**	**-3,0%**
B_2	**68,10**	**0,82**	**1,2%**
C_2	**70,77**	**-1,85**	**-2,7%**
D_2	**65,64**	**3,28**	**4,8%**
E_2	**71,16**	**-2,24**	**-3,3%**
F_2	**68,18**	**0,74**	**1,1%**

Tabla 24. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de SO_2 (68,92 nmol/mol)

c3	x* = 102,68	S	ER
A_2	**105,95**	**-3,27**	**-3,2%**
B_2	**101,45**	**1,23**	**1,2%**
C_2	**105,62**	**-2,94**	**-2,9%**
D_2	**97,91**	**4,77**	**4,6%**
E_2	**106,04**	**-3,36**	**-3,3%**
F_2	**101,92**	**0,76**	**0,7%**

Tabla 25. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de SO_2 (102,68 nmol/mol)

c4	x* = 35,45	S	ER
A_2	**35,49**	**-0,04**	**-0,1%**
B_2	**34,97**	**0,48**	**1,4%**
C_2	**36,59**	**-1,14**	**-3,2%**
D_2	**33,74**	**1,71**	**4,8%**
E_2	**36,40**	**-0,95**	**-2,7%**
F_2	**34,79**	**0,66**	**1,9%**

Tabla 26. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de SO_2 (35,45 nmol/mol)

c5	x* = 136,23	S	ER
A_2	**141,56**	**-5,33**	**-3,9%**
B_2	**134,50**	**1,73**	**1,3%**
C_2	**140,61**	**-4,38**	**-3,2%**
D_2	**130,04**	**6,19**	**4,5%**
E_2	**140,87**	**-4,64**	**-3,4%**
F_2	**135,61**	**0,62**	**0,5%**

Tabla 27. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de SO_2 (136,23 nmol/mol)

Las figuras 2, 3, 4, 5 y 6 muestran el grado de cumplimiento de los criterios de aceptación establecidos para la evaluación del sesgo de los participantes, para cada una de las concentraciones ensayadas.

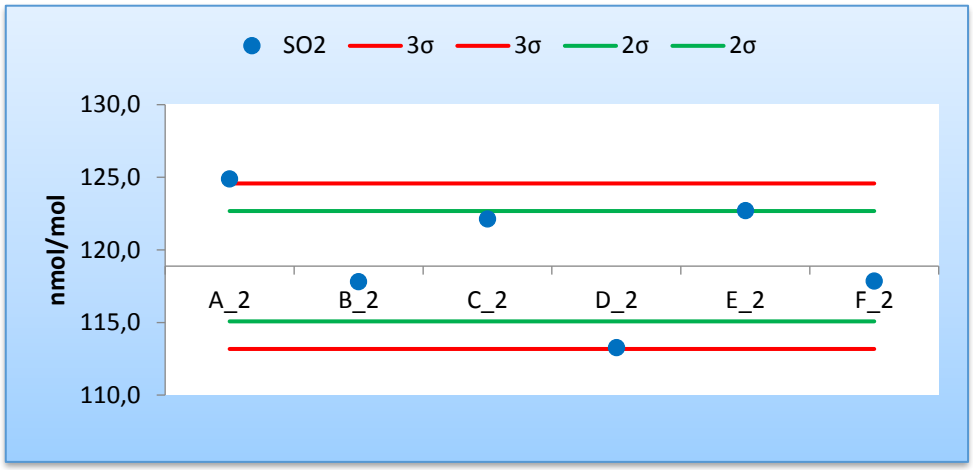


Figura 2 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de SO_2 (118,88 nmol/mol)

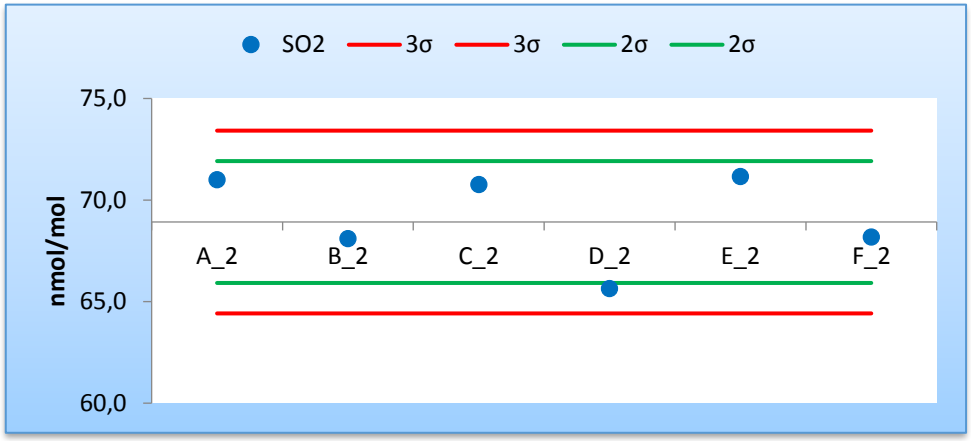


Figura 3 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de SO_2 (68,92 nmol/mol)

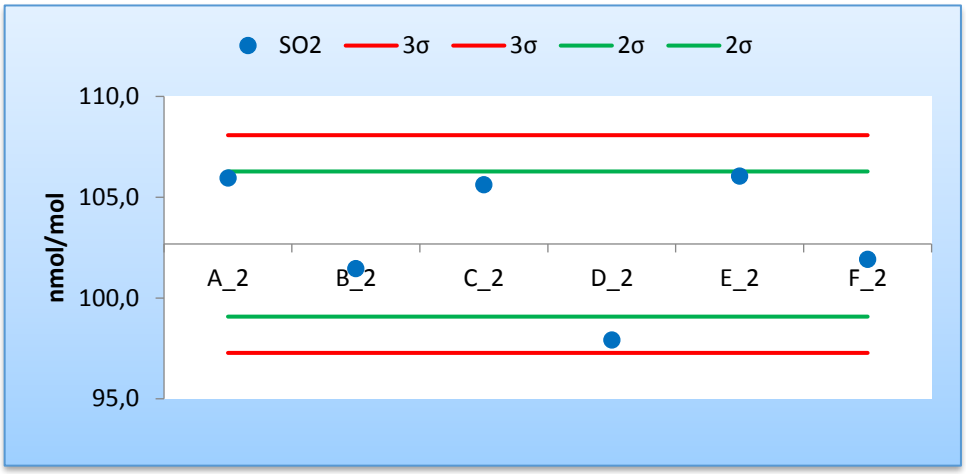


Figura 4 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de SO_2 (102,68 nmol/mol)

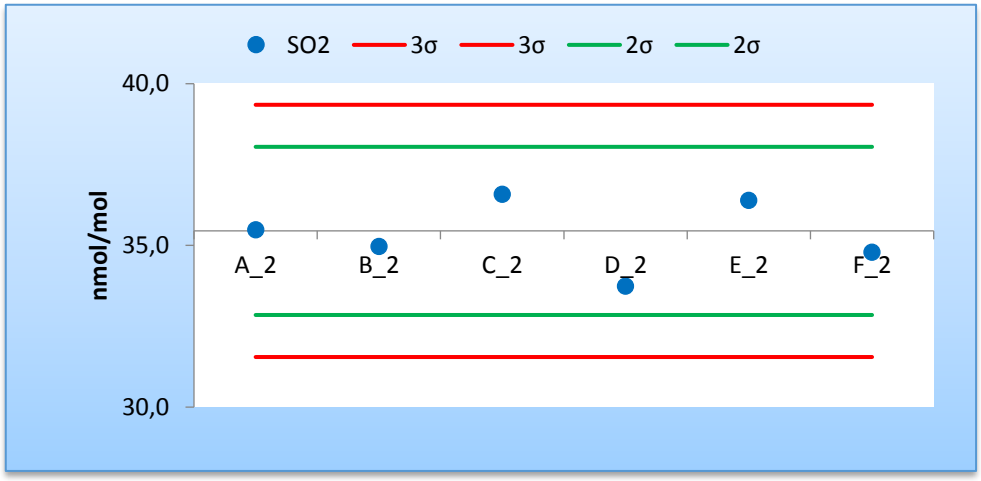


Figura 5 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de SO_2 (35,45 nmol/mol)

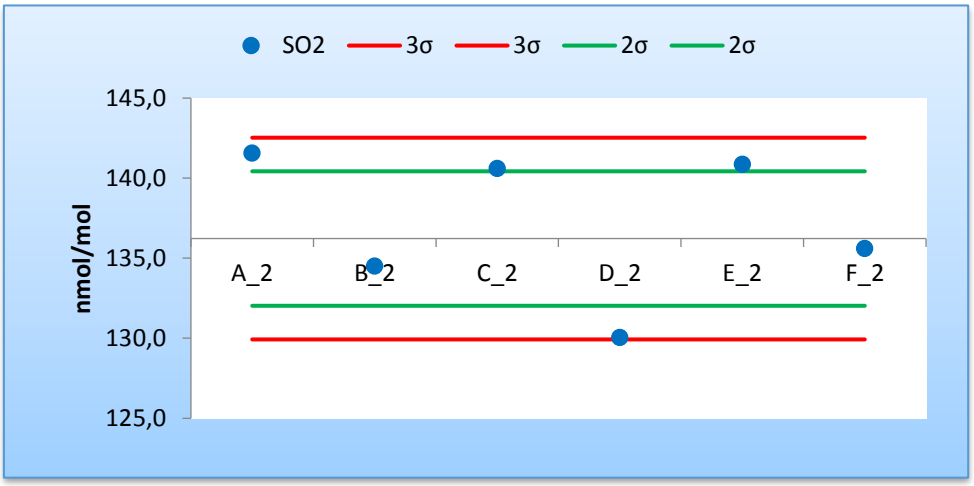


Figura 6 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de SO2 (136,23 nmol/mol)

La tabla 28, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de SO_2.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_2	No Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable
B_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable
D_2	Cuestionable	Cuestionable	Cuestionable	Satisfactorio	Cuestionable
E_2	Cuestionable	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable
F_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 28.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de SO_2 ensayadas

Los participantes B_2 y F_2 obtienen valores satisfactorios para todas las concentraciones. El participante A_2 obtiene un valor no satisfactorio de sesgo para la concentración c1 y un valor cuestionable para la concentración c5. El participante C_2 obtiene un valor cuestionable de sesgo para la concentración c5. El participante D_2 obtiene valores cuestionables para todas las concentraciones excepto la c4. El participante E_2 obtiene valores cuestionables paras las concentraciones c1 y c5.

Monóxido de carbono

Las tablas 29, 30, 31, 32 y 33 muestran el valor del sesgo (S) expresado en µmol/mol y el error relativo (ER) expresado en %, obtenidos por cada uno de los participantes con respecto al valor asignado a cada concentración de CO.

c1	x* = 24,63	EA	ER
A_2	**24,53**	**0,10**	**0,4%**
B_2	**24,64**	**-0,01**	**0,0%**
C_2	**24,24**	**0,39**	**1,6%**
D_2	**24,25**	**0,38**	**1,6%**
E_2	**25,53**	**-0,89**	**-3,6%**
F_2	**25,26**	**-0,63**	**-2,5%**
G_2	**24,22**	**0,41**	**1,7%**

Tabla 29. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de CO (24,63 µmol/mol)

c2	x* = 19,66	EA	ER
A_2	**19,71**	**-0,05**	**-0,2%**
B_2	**19,83**	**-0,17**	**-0,9%**
C_2	**19,70**	**-0,04**	**-0,2%**
D_2	**19,44**	**0,22**	**1,1%**
E_2	**20,12**	**-0,46**	**-2,4%**
F_2	**20,37**	**-0,72**	**-3,6%**
G_2	**19,60**	**0,06**	**0,3%**

Tabla 30. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de CO (19,66 µmol/mol)

c3	x* = 14,71	EA	ER
A_2	14,82	-0,11	-0,8%
B_2	15,04	-0,33	-2,2%
C_2	14,67	0,04	0,3%
D_2	14,60	0,11	0,7%
E_2	15,55	-0,84	-5,7%
F_2	15,28	-0,57	-3,9%
G_2	14,91	-0,20	-1,4%

Tabla 31. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de CO (14,71 µmol/mol)

c4	x* = 6,6	EA	ER
A_2	6,81	-0,23	-3,5%
B_2	6,84	-0,26	-4,0%
C_2	6,69	-0,12	-1,8%
D_2	6,50	0,07	1,1%
E_2	6,89	-0,31	-4,7%
F_2	6,98	-0,40	-6,1%
G_2	6,93	-0,36	-5,4%

Tabla 32. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de CO (6,57 µmol/mol)

c5	x* = 9,83	EA	ER
A_2	10,03	-0,19	-1,9%
B_2	10,14	-0,30	-3,1%
C_2	9,84	-0,01	-0,1%
D_2	9,74	0,09	1,0%
E_2	9,94	-0,11	-1,1%
F_2	10,32	-0,49	-5,0%
G_2	9,98	-0,14	-1,4%

Tabla 33. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de CO (9,83 µmol/mol)

Las figuras 7, 8, 9, 10 y 11 muestran el grado de cumplimiento de los criterios de aceptación establecidos para la evaluación del sesgo de los participantes, para cada una de las concentraciones de CO ensayadas.

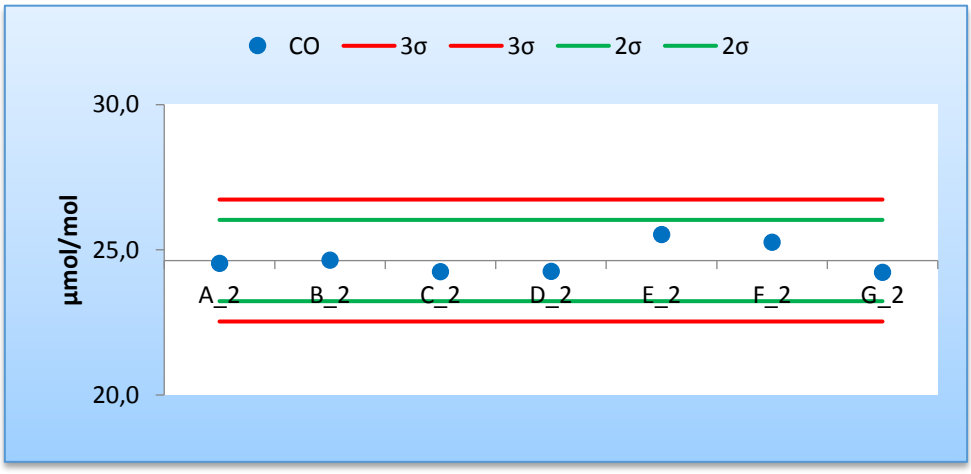


Figura 7 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de CO (24,63 µmol/mol)

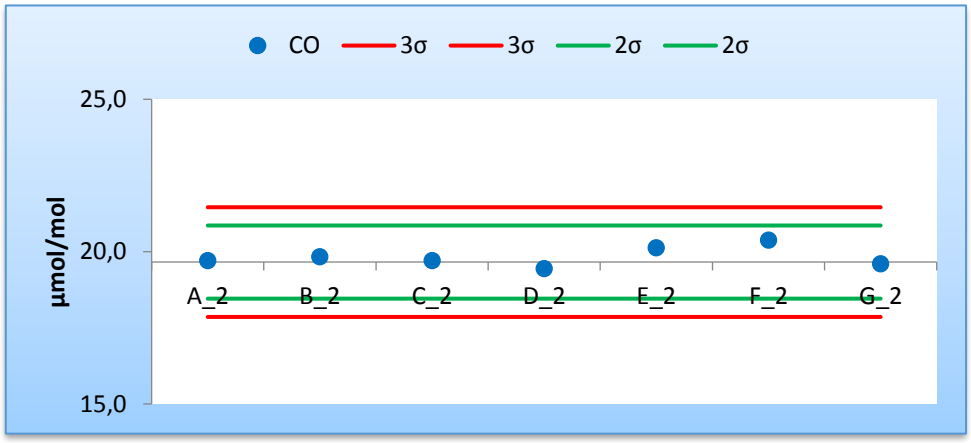


Figura 8 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de CO (19,66 µmol/mol)

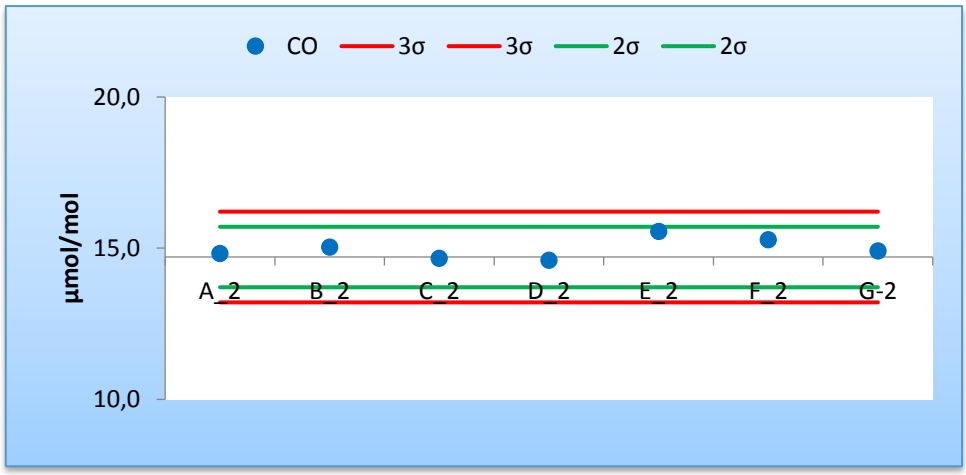


Figura 9 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de CO (14,71 µmol/mol)

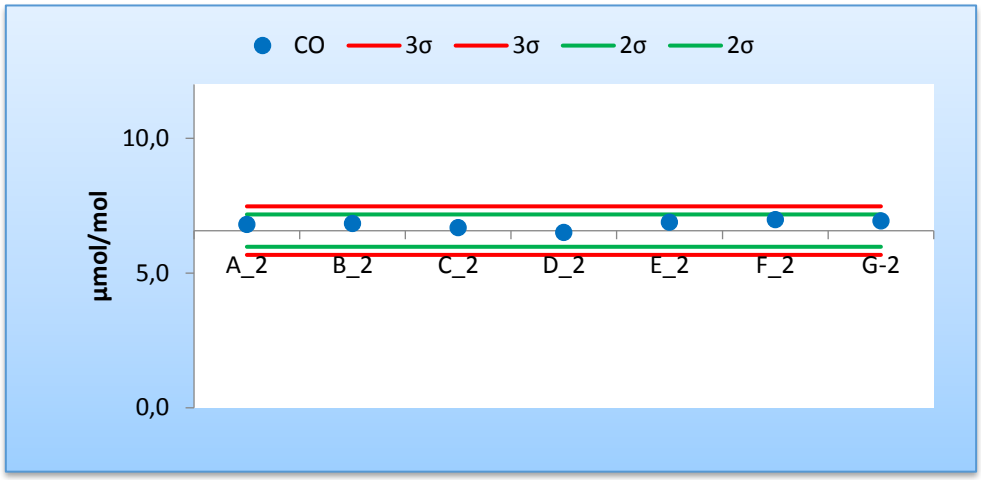


Figura 10 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de CO (6,57 µmol/mol)

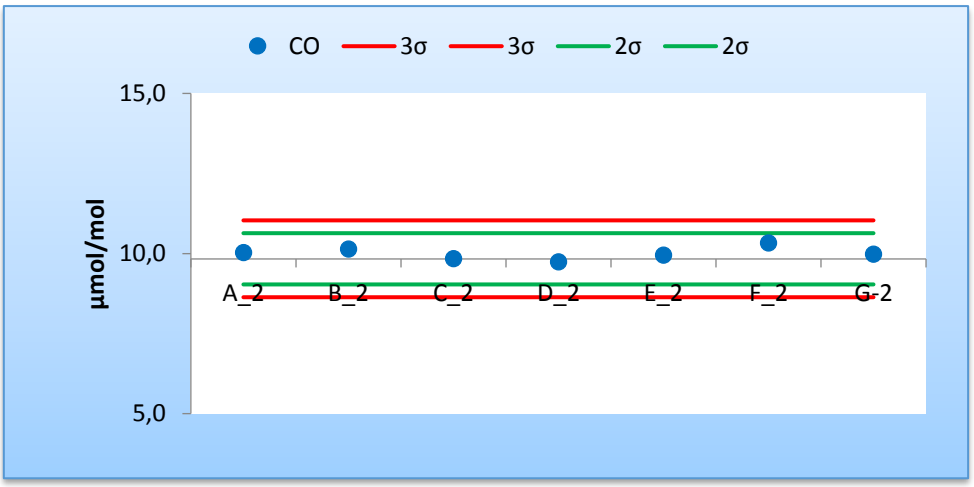


Figura 11 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de CO (9,83 µmol/mol)

La tabla 34, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de CO.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
G_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 34.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de CO ensayadas

Todos los participantes obtienen valores satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones.

6.2 z´ score

La determinación del z´score se realiza para comparar el desempeño del laboratorio participante con respecto al resto de participantes, teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y la incertidumbre del valor asignado. El valor de z´score se calcula para cada concentración ensayada según la ecuación:

$$z'\text{score} = \frac{|x_i - c_i|}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}} = \frac{|x_i - c_i|}{\sqrt{(a \times [C] + b)^2 + u_x^2}}$$

donde

- x_i es la concentración informada por cada participante, en nmol/mol para SO_2 y en µmol/mol para CO.
- c_i es el valor asignado, en nmol/mol para SO2 y en µmol/mol para CO.
- $\hat{\sigma}$ es la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación, en nmol/mol para SO2 y en µmol/mol para CO.
- a es la pendiente obtenida de la regresión lineal
- b es el termino independiente de la regresión lineal uci es la incertidumbre típica del valor asignado
- u_X es la incertidumbre típica del valor asignado, en nmol/mol para SO2 y en µmol/mol para CO.

Los criterios establecidos para la evaluación del z´score son:

|z´score| ≤ 2: resultados satisfactorios

2 < |z´score| ≤ 3: resultados cuestionables

|z´score| > 3: resultados no satisfactorios

6.2.1 Dióxido de azufre

Los resultados de z´score se muestran en la figura 12, para todas las concentraciones de SO_2 ensayadas y agrupadas por participantes.

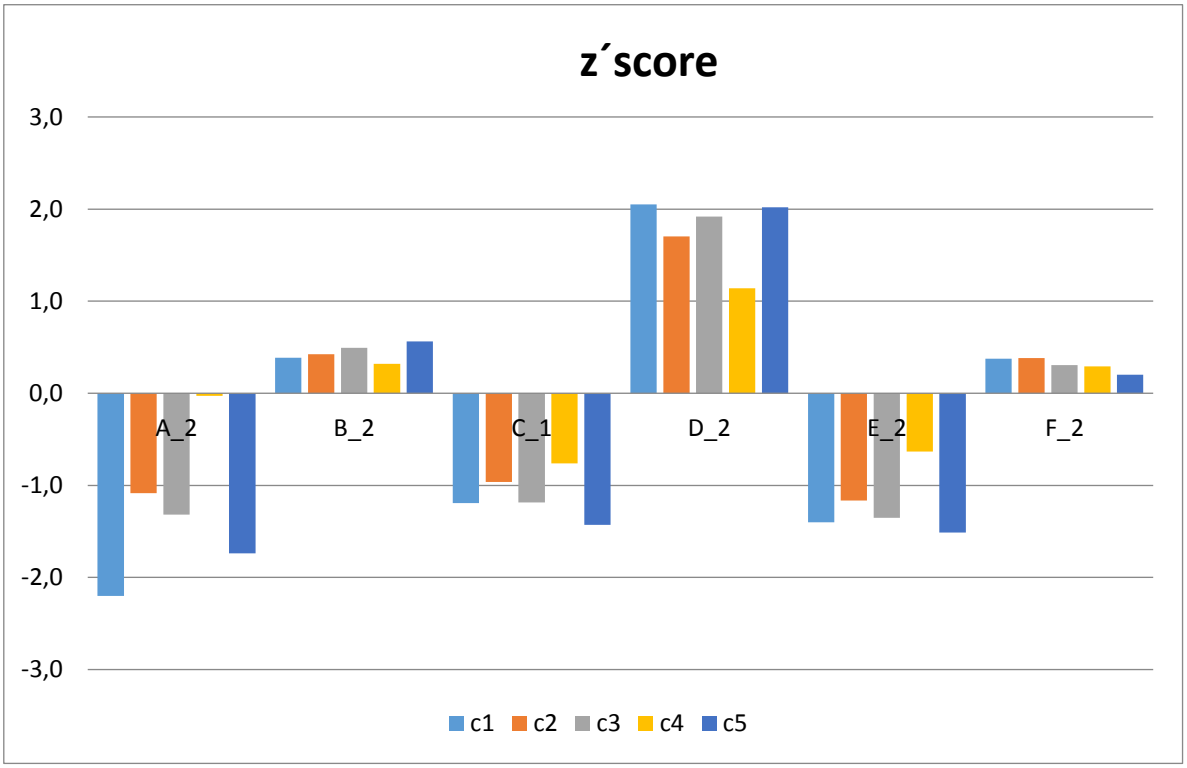


Figura 12 - Resultados de z´score para todos los participantes y todas las concentraciones de SO_2 ensayadas

La tabla 35, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de SO_2.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_2	Cuestionable	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_2	Cuestionable	Satisfactorio	*Satisfactorio*	Satisfactorio	Satisfactorio
E_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 35.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de SO_2.

Todos los participantes obtienen un valor de z`score satisfactorio para todas las concentraciones, excepto el participante A_2 que obtiene un valor cuestionable para la concentración c1 y el participante D_2 que obtiene un valor cuestionable para la concentracion c1 .

6.2.2 Monóxido de carbono

Los resultados de z´score se muestran en la figura 13, para todas las concentraciones de CO ensayadas y agrupadas por participantes.

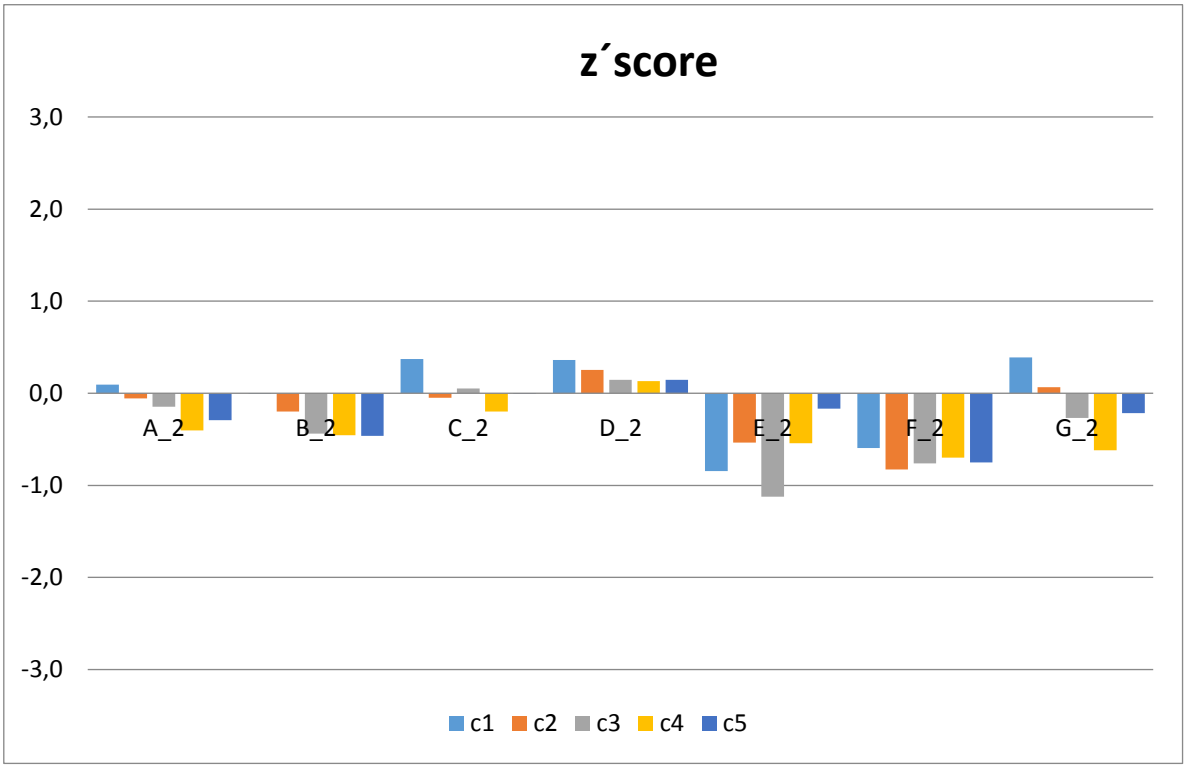


Figura 13 - Resultados de z´score para todos los participantes y todas las concentraciones de CO ensayadas

La tabla 36, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de CO.

	C1	C2	C3	C4	C5
A_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
G_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 36.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de CO

Todos los participantes obtienen un valor de z`score satisfactorio para todas las concentraciones.

6.3 Número E_n

La determinación del estadístico E_n permite evaluar la compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida asignada a ambos. Se realiza de acuerdo con la ecuación:

$$E_n = \frac{|x_i - c_i|}{\sqrt{U_{xi}^2 + U_{ci}^2}}$$

donde

x_i es el valor medido por cada uno de los participantes, en nmol/mol para SO_2 y en µmol/mol para CO.

c_i es el valor asignado como concentración de referencia, en nmol/mol para SO_2 y en µmol/mol para CO.

U_{xi} es la incertidumbre expandida informada por cada participante, en nmol/mol para SO_2 y en µmol/mol para CO.

U_{ci} es la incertidumbre expandida del valor asignado, en nmol/mol para SO_2 y en µmol/mol para CO.

Los criterios de aceptación de los valores de E_n son:

$E_n \leq 1{,}0$: resultados satisfactorios

$E_n > 1{,}0$: resultados no satisfactorios

6.3.1 Dióxido de azufre

La tabla 37 muestra los resultados de E_n obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

	En				
	c1	**c2**	**c3**	**c4**	**c5**
A_2	-0,5	-0,3	-0,3	0,0	-0,4
B_2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C_2	-0,5	-0,4	-0,5	-0,4	-0,6
D_2	0,9	0,8	0,8	0,6	0,9
E_2	-0,5	-0,5	-0,5	-0,4	-0,5
F_2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1

Tabla 37.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas la concentraciones de SO_2 ensayadas

Todos los participantes obtienen valores de $E_n \leq 1,0$ en todos los casos.

En la figura 14, se muestra el sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n. Dicho gráfico, permite observar de manera rápida qué laboratorios obtienen resultados satisfactorios (los laboratorios, en los que las barras de error toquen el eje de abscisas se corresponderán con valores de $E_n \leq 1,0$, y por tanto satisfactorios).

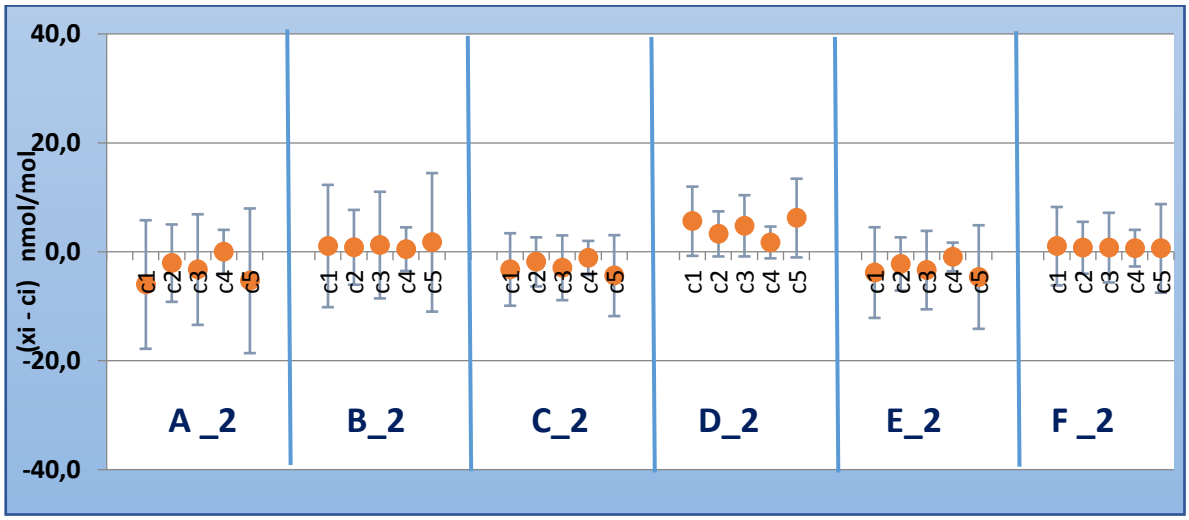


Figura 14.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de SO_2

6.3.2 Monóxido de carbono

La tabla 38 muestra los resultados de En obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

	En				
	C1	C2	C3	C4	C5
A_2	0,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,1
B_2	0,0	-0,1	-0,2	-0,2	-0,2
C_2	0,2	0,0	0,0	-0,1	0,0
D_2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
E_2	-0,4	-0,3	-0,6	-0,3	-0,1
F_2	-0,3	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4
G_2	0,3	0,0	-0,1	-0,3	-0,1

Tabla 38.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas la concentraciones de CO ensayadas.

Todos los participantes obtienen valores de $E_n \leq 1{,}0$ en todos los casos.

En la figura 15, se muestra el sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n. Dicho gráfico, permite observar de manera rápida que laboratorios obtienen resultados satisfactorios (los laboratorios, en los que las barras de error toquen el eje de abscisas se corresponderán con valores de $E_n \leq 1{,}0$, y por tanto satisfactorios

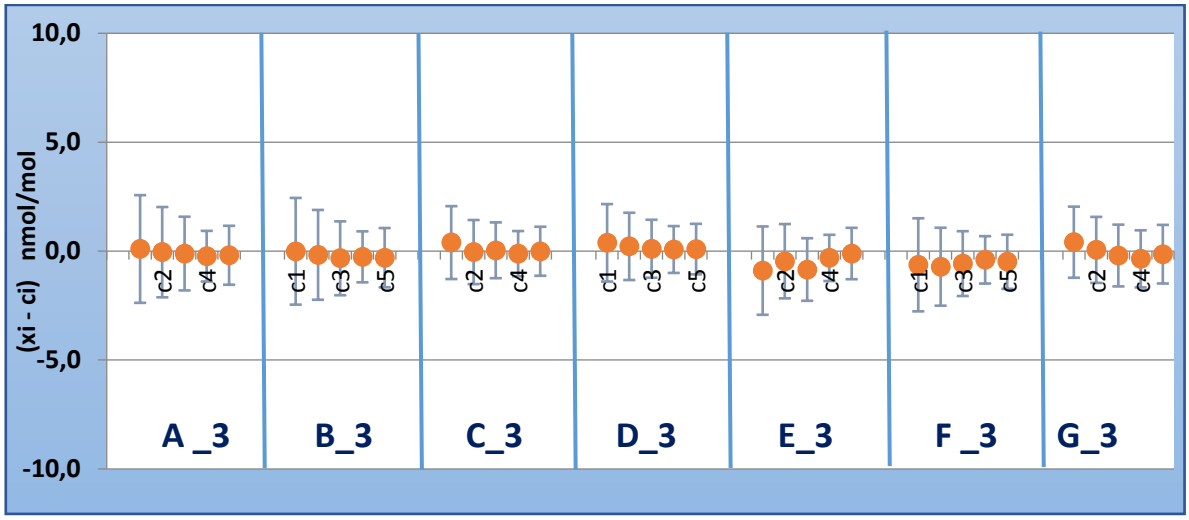


Figura 15.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de CO

6.4 Interpretación de los resultados

Para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación a partir de los estadísticos z´score y E_n, se ha desarrollado el siguiente diagrama, en el que se establecen 6 categorías (a1 a a6), definidas como:

- a1: resultados completamente satisfactorios (z´score satisfactorio y E_n satisfactorio).
- a2: resultados satisfactorios (z´score satisfactorio), pero E_n no satisfactorio. El valor de la incertidumbre podría estar subestimado.
- a3: resultados cuestionables (z´score cuestionable), y E_n satisfactorio. La incertidumbre informada podría estar sobreestimada.
- a4: resultados cuestionables (z´score cuestionable), y E_n no satisfactorio.
- a5: resultados no satisfactorios (z´score no satisfactorio), y E_n satisfactorio. La incertidumbre informada podría estar sobreestimada.
- a6: resultados no satisfactorios (z´score y E_n no satisfactorios).

La figura 16 muestra el diagrama de categorías establecido para evaluar los resultados de la intercomparación:

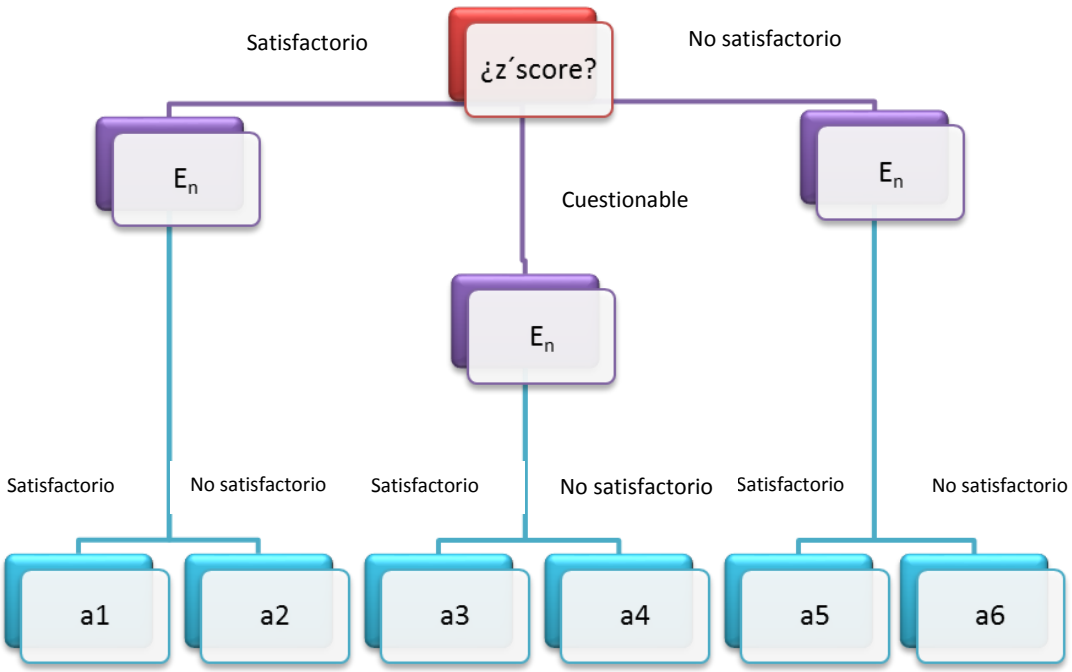


Figura 16.- Diagrama para la evaluación de los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación

6.4.1 Dióxido de azufre

La tabla 39, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de SO_2 ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_2	c1	a3
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
C_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
D_2	c1	a3
	c2	a1
	c3	*a1*
	c4	a1
	c5	a1
E_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1

Tabla 39.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para SO_2

Todos los participantes, excepto los participantes A_2 y D_2, obtienen para SO_2, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en una adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos.

Los participantes A_2 y D_2 obtienen calificación a3 para la concentración c1, lo que podría indicar que la incertidumbre informada es mayor que la diferencia existente entre el valor de referencia y el valor obtenido.

6.4.2 Monóxido de carbono

La tabla 40, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de CO ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
C_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
D_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
E_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
G_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1

	c4	a1
	c5	a1

Tabla 40.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para CO

Todos los participantes obtienen para CO, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en una adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos.

7 CONCLUSIONES

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de SO_2 y de acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de SO_2 a partir de los estadísticos z´score y E_n, se concluye que:

- Todos los participantes, excepto los participantes A_2 y D_2, obtienen para SO2, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en una adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos.
- *Los participantes A_2 y D_2 obtienen calificación a3 para la concentración c1, lo que podría indicar que la incertidumbre informada es mayor que la diferencia existente entre el valor de referencia y el valor obtenido.*

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de CO y de acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de CO a partir de los estadísticos z´score y E_n, se concluye que:

- Todos los participantes obtienen para CO, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en una adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos., considerando la incertidumbre de medida de ambos.

8 COMPROMISO DE CONFIDENCIALIDAD DE LOS DATOS

El ISCIII ha asignado a cada participante un código alfanumérico que solo le ha sido comunicado a él, de modo que pueda consultar sus resultados en el informe y no ser identificado por ningún otro participante u organismo externo sin su consentimiento

Por su parte, la aceptación de participación en estos ejercicios de intercomparación conlleva el compromiso por parte de los participantes de tratar como confidencial cualquier información obtenida durante su estancia en el laboratorio de intercomparaciones, relacionada con la realización y resultados del ejercicio.

Fecha de emisión: 7 de mayo de 2018