MINISTERIO
DE ECONOMÍA, INDUSTRIA
Y COMPETITIVIDAD

Centro Nacional de Sanidad Ambiental

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

INFORME FINAL EI 01/2016(G3) DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO DEL PROGRAMA DE EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN"IN SITU" DE GASES ATMOSFÉRICOS (2016)

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 (RD 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire y RD 39/2017 de 27 de enero por el que se modifica el Real Decreto 102/2011.

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 2016 el segundo ejercicio de intercomparación "in situ" de O_3.

2 ANTECEDENTES

Con fecha 29 de enero de 2011 se publicó el RD 102/2011, de 28 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:

"*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 apartado 3.a) del artículo 3 deberán:*

- *asegurar el establecimiento de un proceso de garantía y control de calidad para las actividades de compilación y comunicación de datos y la participación activa de las instituciones designadas para esa tarea en los programas afines de garantía de la calidad de la Comunidad".*

A su vez el RD 39/2017 de 27 de enero, por el que se modifica el RD 102/2011, se reitera de nuevo en este aspecto, por lo que para su cumplimiento el Laboratorio Nacional de Referencia pone a su disposición la organización periódica de ejercicios de intercomparación como una herramienta fundamental dentro de las actividades de control de calidad.

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 el RD 39/2017.

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 los RD 102/2011 y RD 39/2017 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 2016, el ISCIII informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el segundo semestre de 2016 de un ejercicio de intercomparación "in situ" de O_3, 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 17 redes. Dado el número de participantes, el ejercicio fue programado en tres fechas distintas:

Grupo 1: 23 y 24 de noviembre de 2016
Grupo 2: 28 y 29 de noviembre de 2016
Grupo 3: 30 de noviembre y 01 de diciembre de 2016

En el mes de septiembre, 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 O_3 en las fechas correspondientes al grupo 3, los siguientes participantes:

- Aragón
- Castilla y León
- Castilla – La Mancha
- Cataluña
- Ayuntamiento de Madrid
- Navarra
- Ayuntamiento de Valladolid

El personal participante del ISCIII, fue

D.ª Mª del Pilar Morillo Gómez

D.ª María Rodriguez García

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 3 de la intercomparación de O_3 de 2016.

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 30/11/2016:

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 a 15:00 h	Comprobación del estado de los analizadores (verificación/calibración y/o diagnósticos y mantenimientos que cada participante considere pertinente)

15:00 h a 00:00 h: Inicio de la intercomparación. Generación de las mezclas de gas de intercomparación y medición por parte de los participantes

- Día 01/12/2016:

00:00 h a 02:00 h: Continuación de la intercomparación. . Generación de las mezclas de gas de intercomparación y medición por parte de los participantes

02:00 h a 15:00 h: Generación de aire cero. No se mide

08:30 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, patrón de transferencia, aire cero y sistema de adquisición de datos), que consideró necesario para la comprobación "in situ" del estado de su analizador de O_3 (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:

MARCA, MODELO, n/s
Teledyne API T400 n/s 468
THERMO 49i n/sCM09400105
Teledyne API 400E n/s 1061
Teledyne API T400 n/s 587
Teledyne API T400 n/s 1231
Teledyne API T400 n/s 1996
HORIBA APOA 370 n/s X5YP08MK

Tabla 1 – Analizadores de ozono aportados por los distintos participantes

PARTICIPANTE	AIRE CERO (Marca/impureza O_3)	Patrón transferencia	
A_3	SIR-S_1000-084 (< 1,0 nmol/mol)	**Marca/modelo**	Teledyne T700
		n/s	381
		Fecha de la última calibración	15/02/2016
		Trazabilidad a patrón primario	VERO3 03/2016
B_3	MCV	**Marca/modelo**	Thermo 49iPS
		n/s	0800226738
		Fecha de la última calibración	20/04/2016
		Trazabilidad a patrón primario	VERO3 14/2016
C_3	Teledyne API 701 (< 2,0 nmol/mol)	**Marca/modelo**	Teledyne API 400E
		n/s	1061
		Fecha de la última calibración	11/02/2016
		Trazabilidad a patrón primario	ENAC IC16/512
D_3	Teledyne API 701 (< 0,5 nmol/mol)	**Marca/modelo**	Teledyne API 400E
		n/s	076
		Fecha de la última calibración	13/11/2016
		Trazabilidad a patrón primario	ENAC IC16-636
E_3	Teledyne API 701 (< 0,5 nmol/mol)	**Marca/modelo**	Teledyne API T750
		n/s	85
		Fecha de la última calibración	01/06/2016
		Trazabilidad a patrón primario	ENAC IC16-490
F_3	Teledyne API T751 (< 0,5 nmol/mol)	**Marca/modelo**	Teledyne API 400E
		n/s	731
		Fecha de la última calibración	01/06/2016
		Trazabilidad a patrón primario	VERO3 06/2016

G_3	---	**Marca/modelo**	SABIO 4010
		n/s	04610799
		Fecha de la última calibración	13-15/04/2016
		Trazabilidad a patrón primario	VERO3 13/2016

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

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 el ensayo se generaron mediante un generador de ozono, 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 homogénea de la mezcla de gas para cada participante. El ISCIII, a su vez, midió las concentraciones generadas mediante la utilización de dos analizadores de O_3, 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 O_3 son los que se describen a continuación:

- Sistema de dilución dotado de dos controladores de caudal másico y de un sistema generador de ozono para la generación de las concentraciones de O_3, marca MCZ, código interno ZA-JÑ-01;
- Analizadores de O_3, marca Themo 49i (código interno ZA-AN-48) y marca Teledyne API modelo 400E (código interno ZA-AN-49);
- Sistema de filtrado de aire cero, marca MCZ, código interno ZA-AZ-04.

3.4 PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN

Para la realización del ejercicio de intercomparación se generó un gas cero (c0) y cinco concentraciones diferentes de O_3 (c1, c2, c3, c4 y c5), con una concentración teórica máxima de 130 nmol/mol.

El gas cero se generó durante una hora, desechándose la primera media hora y tomando como resultado de la comparación el promedio de 30 min de la siguiente media hora. El resto de las concentraciones de O_3 se generaron durante un periodo de tiempo de 2 h. 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).

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

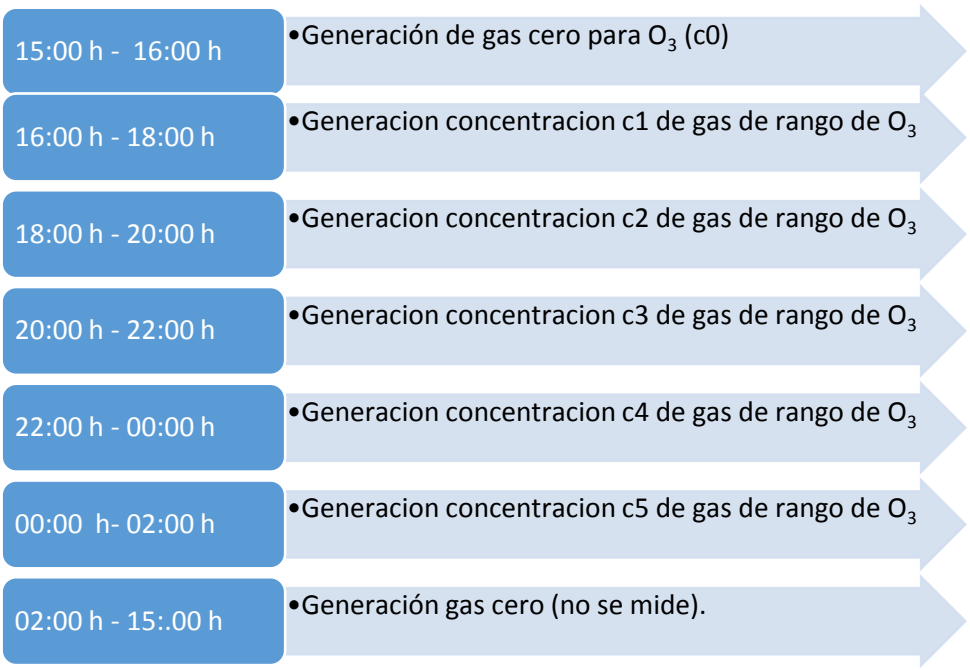


Figura 1: Cronograma de la generación de concentraciones de O_3

4 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LOS PARTICIPANTES

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 O_3.

PARTICIPANTE	c0
A_3	0,20
B_3	-0,07
C_3	0,00
D_3	0,71
E_3	0,25
F_3	0,60
G_3	0,30

Tabla 3. - Resultados de la concentración c0 de O_3 informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	c1	U (k =2)
A_3	130,07	9,24
B_3	129,88	7,10
C_3	128,33	6,80
D_3	130,00	7,92
E_3	128,49	6,04
F_3	129,17	5,64
G_3	121,51	14,00

Tabla 4. - Resultados de la concentración c1 de O_3 informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	c2	U (k =2)
A_3	28,06	3,32
B_3	27,91	2,20
C_3	29,67	6,80
D_3	28,65	3,82
E_3	27,76	3,50
F_3	28,10	3,90
G_3	27,08	3,01

Tabla 5. - Resultados de la concentración c2 de O_3 informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	c3	U (k =2)
A_3	105,60	7,90
B_3	105,37	5,80
C_3	107,00	6,80
D_3	105,63	7,90
E_3	104,39	7,70
F_3	104,60	4,78
G_3	103,30	10,90

Tabla 6. - Resultados de la concentración c3 de O_3 informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	c4	U (k =2)
A_3	46,09	4,26
B_3	46,15	2,90
C_3	43,33	6,80
D_3	46,43	3,82
E_3	45,69	2,94
F_3	45,83	3,90
G_3	45,59	5,07

Tabla 7. - Resultados de la concentración c4 de O_3 informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	c5	U (K =2)
A_3	66,69	5,24
B_3	66,53	3,90
C_3	63,33	6,80
D_3	66,62	5,06
E_3	65,94	4,80
F_3	66,00	4,78
G_3	66,07	6,60

Tabla 8. - Resultados de la concentración c5 de O_3 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 O_3, 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.

5.5.1 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

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

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

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;

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.

Los criterios de aceptación son:

D ≤ 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 9 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 O_3 durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	O_3	u_{ISCIII_A}	O_3	u_{ISCIII_B}	nmol/mol	
c1	130,99	2,66	130,67	2,65	0,32	0,1
c2	28,43	1,04	28,77	1,04	0,34	0,2
c3	105,72	2,20	105,64	2,20	0,08	0,0
c4	46,20	1,27	46,57	1,27	0,37	0,2
c5	66,53	1,57	66,75	1,57	0,22	0,1

Tabla 9.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCIIII_A e ISCIII_B, diferencia absoluta entre ambos y valor del estadístico D, para cada concentración de O_3 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 O_3 generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de O_3, a partir de los resultados obtenidos es $u_{uniformidad}$ = 0,3 %.

5.5.2 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 O_3, según corresponda, durante el ejercicio de intercomparación, en nmol/mol

$x_{i,ISCIII_A}$ es la concentración medida de O_3, según corresponda, por el analizador ISCIII_A, en nmol/mol

$x_{i,ISCIII_B}$ es la concentración medida de O_3, según corresponda, por el analizador ISCIII_B, en nmol/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.

La tabla 10 muestra los valores asignados y la incertidumbre típica asociada a los mismos, para cada concentración generada de O_3.

	O_3	
	c_i (nmol/mol)	u_{ci} (nmol/mol)
c1	130,83	1,93
c2	28,60	0,74
c3	105,68	1,59
c4	46,39	0,91
c5	66,64	1,13

Tabla 10.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de O_3

5.1.3 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*.

La tabla 11 muestra 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 O_3.

	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
c1	130,83	1,93	129,04	1,18	0,56	1,79	2,11	VÁLIDO
c2	28,60	0,74	28,09	0,54	0,25	0,51	0,84	VÁLIDO
c3	105,68	1,59	105,18	1,23	0,58	0,50	1,82	VÁLIDO
c4	46,39	0,91	45,86	0,44	0,21	0,53	0,97	VÁLIDO
c5	66,64	1,13	66,17	0,54	0,26	0,47	1,20	VÁLIDO

Tabla 11.- 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 cumplimiento del criterio de aceptación del valor asignado para O_3

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 O_3 e incertidumbres típicas de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 10.

5.5.4 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 ozono en el límite superior del rango de la comparación. De acuerdo con la Norma UNE-EN 14625:2013, la desviación típica de repetibilidad permitida en el gas de rango es el 2,0 %.

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:

$a = 0{,}012$ y $b = 1$

La tabla 12 muestra los valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de O_3. El valor de $\hat{\sigma}$ obtenido se utilizará para la determinación del estadístico de desempeño z´score, pertinente.

	$\hat{\sigma}$ (O_3)
c1	2,5
c2	1,3
c3	2,2
c4	1,6
c5	1,8

Tabla 12.- Valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de O_3

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

Las tablas 13, 14, 15, 16 y 77 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 O_3.

c1	x* = 130,83 nmol/mol	EA (nmol/mol)	ER
A_3	130,07	0,76	0,6%
B_3	129,88	0,95	0,7%
C_3	128,33	2,50	1,9%
D_3	130,00	0,83	0,6%
E_3	128,49	2,34	1,8%
F_3	129,17	1,66	1,3%
G_3	121,51	9,32	7,1%

Tabla 13. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de O_3 (130,83 nmol/mol)

c2	x* = 28,60 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_3	28,06	0,54	1,9%
B_3	27,91	0,69	2,4%
C_3	29,67	-1,07	-3,7%
D_3	28,65	-0,05	-0,2%
E_3	27,76	0,84	2,9%
F_3	28,10	0,50	1,8%
G_3	27,08	1,52	5,3%

Tabla 14. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de O_3 (28,60 nmol/mol)

c3	x* = 105,68 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_3	105,60	0,08	0,1%
B_3	105,37	0,31	0,3%
C_3	107,00	-1,32	-1,2%
D_3	105,63	0,05	0,0%
E_3	104,39	1,29	1,2%
F_3	104,60	1,08	1,0%
G_3	103,30	2,38	2,3%

Tabla 15. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de O_3 (105,68 nmol/mol)

c4	x* = 46,39 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_3	46,09	0,30	0,6%
B_3	46,15	0,24	0,5%
C_3	43,33	3,06	6,6%
D_3	46,43	-0,04	-0,1%
E_3	45,69	0,70	1,5%
F_3	45,83	0,56	1,2%
G_3	45,59	0,80	1,7%

Tabla 16. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de O_3 (46,39 nmol/mol)

c5	x* = 66,64 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_3	66,69	-0,05	-0,1%
B_3	66,53	0,11	0,2%
C_3	63,33	3,31	5,0%
D_3	66,62	0,02	0,0%
E_3	65,94	0,70	1,1%
F_3	66,00	0,64	1,0%
G_3	66,07	0,57	0,9%

Tabla 17. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de O_3 (66,64 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.

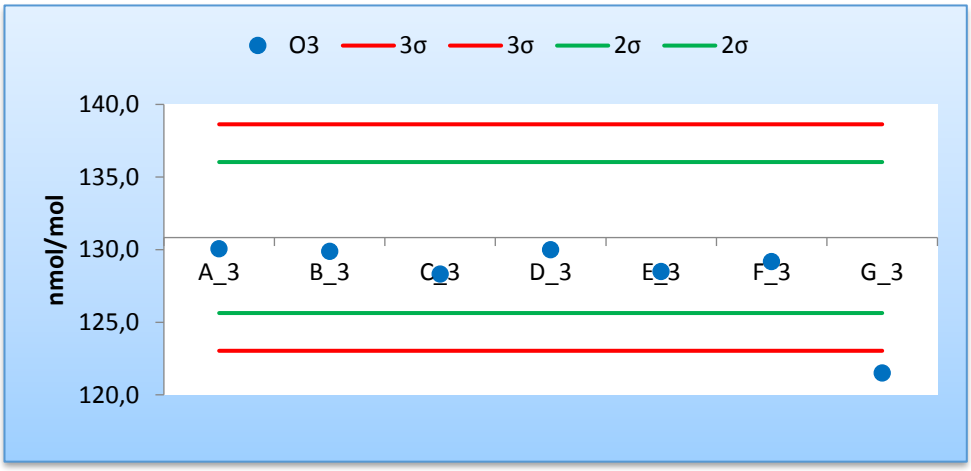


Figura 2 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de O_3 (130,83 nmol/mol)

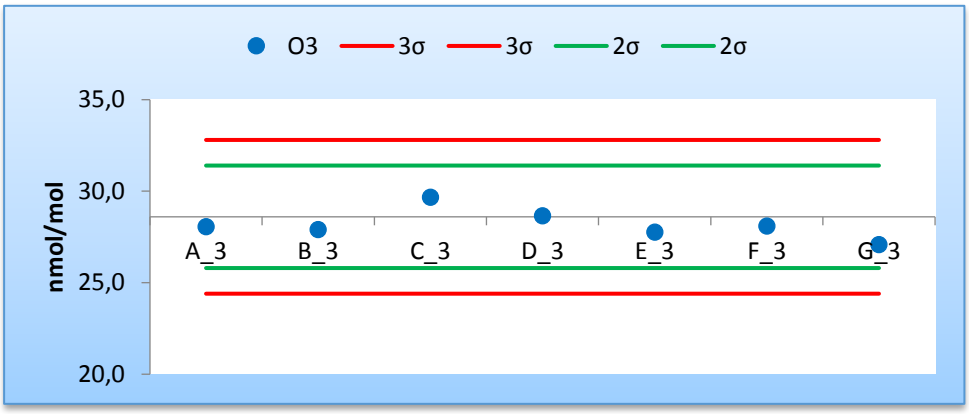


Figura 3 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de O_3 (28,60 nmol/mol)

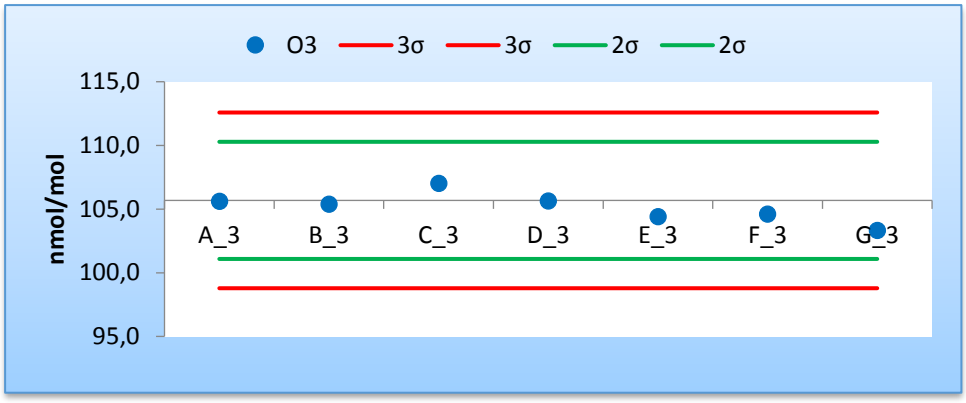


Figura 4 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de O_3 (105,68 nmol/mol)

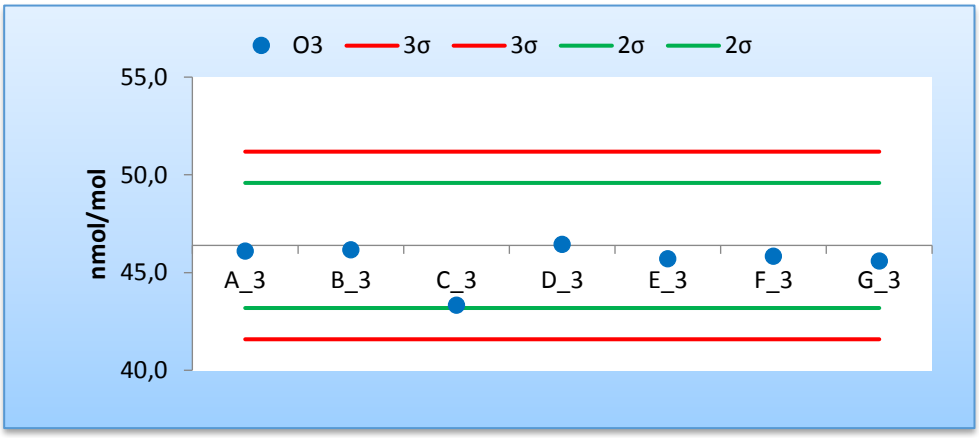


Figura 5 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de O_3 (46,39 nmol/mol)

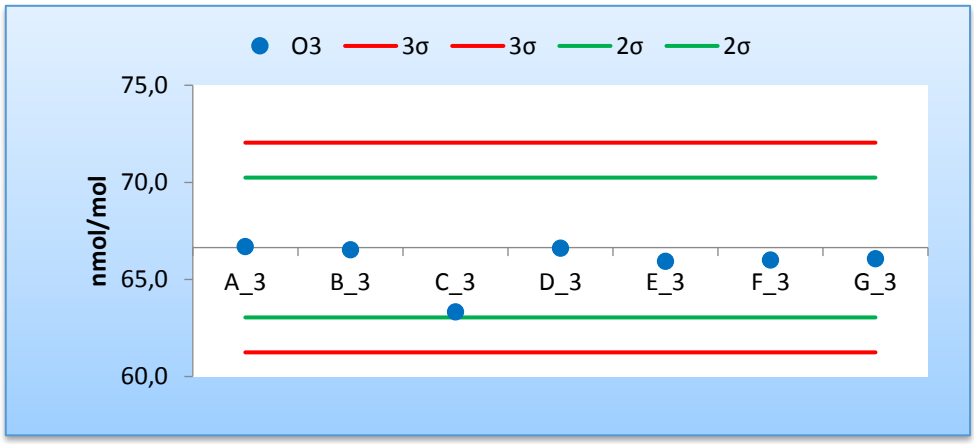


Figura 6 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de O_3 (66,64 nmol/mol)

La tabla 18, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de O_3.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_3	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_3	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_3	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_3	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_3	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_3	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
G_3	No Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 18.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de O_3 ensayadas

Excepto el participante G_3, todos los participantes obtienen resultados de sesgo satisfactorios para todas las concentraciones ensayadas.

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
c_i es el valor asignado, en nmol/mol
$\hat{\sigma}$ es la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación, en nmol/mol
a es la pendiente obtenida de la regresión lineal
b es el termino independiente de la regresión lineal
u_x es la incertidumbre típica del valor asignado, en nmol/mol

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

$|z'\text{score}| \leq 2$: resultados satisfactorios

$2 < |z'\text{score}| \leq 3$: resultados cuestionables

$|z'\text{score}| > 3$: resultados no satisfactorios

Los resultados de z´score se muestran en la figura 7, para todas las concentraciones de O_3 ensayadas y agrupadas por participantes.

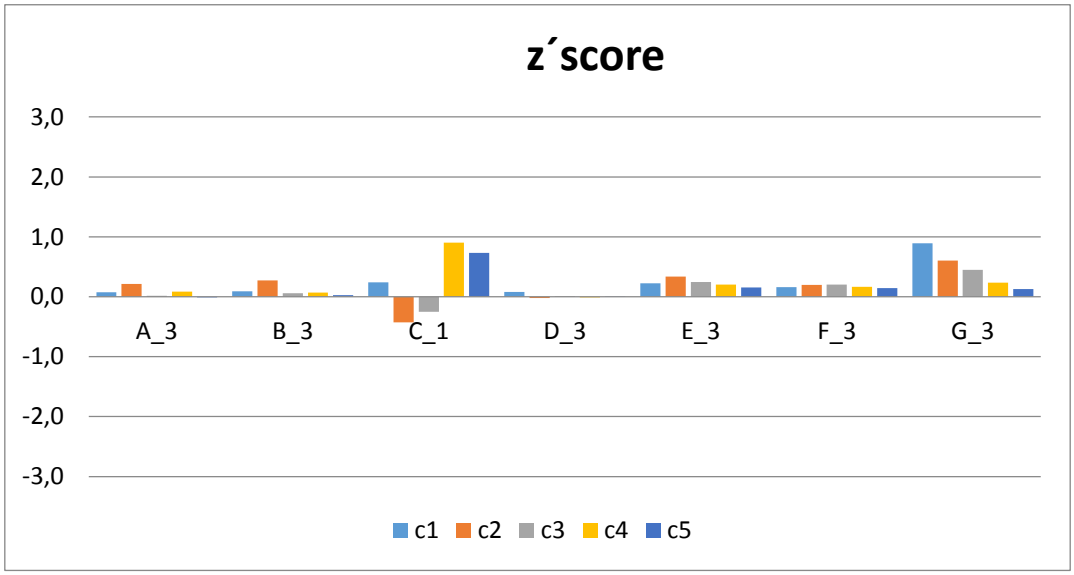


Figura 7 - Resultados de z´score para todos los participantes y todas las concentraciones de O_3 ensayadas

Todos los resultados de z´-score son satisfactorios.

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

c_i es el valor asignado como concentración de referencia, en nmol/mol

U_{xi} es la incertidumbre expandida informada por cada participante, en nmol/mol

U_{ci} es la incertidumbre expandida del valor asignado, en nmol/mol

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

La tabla 19 muestra los resultados de E_n obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

	En				
	c1	**c2**	**c3**	**c4**	**c5**
A_3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
B_3	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0
C_1	0,3	-0,2	-0,2	0,4	0,5
D_3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
E_3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
F_3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
G_3	0,6	0,5	0,2	0,1	0,1

Tabla 19.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas la concentraciones de O_3 ensayadas

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

En la figura 8, 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).

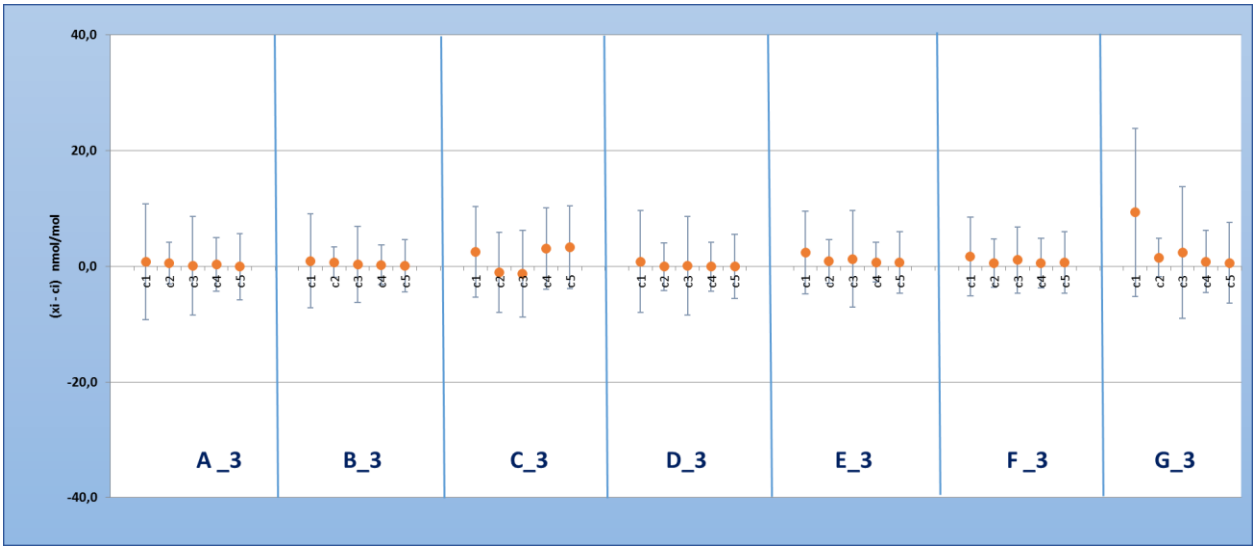


Figura 8.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de O_3

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 En 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:

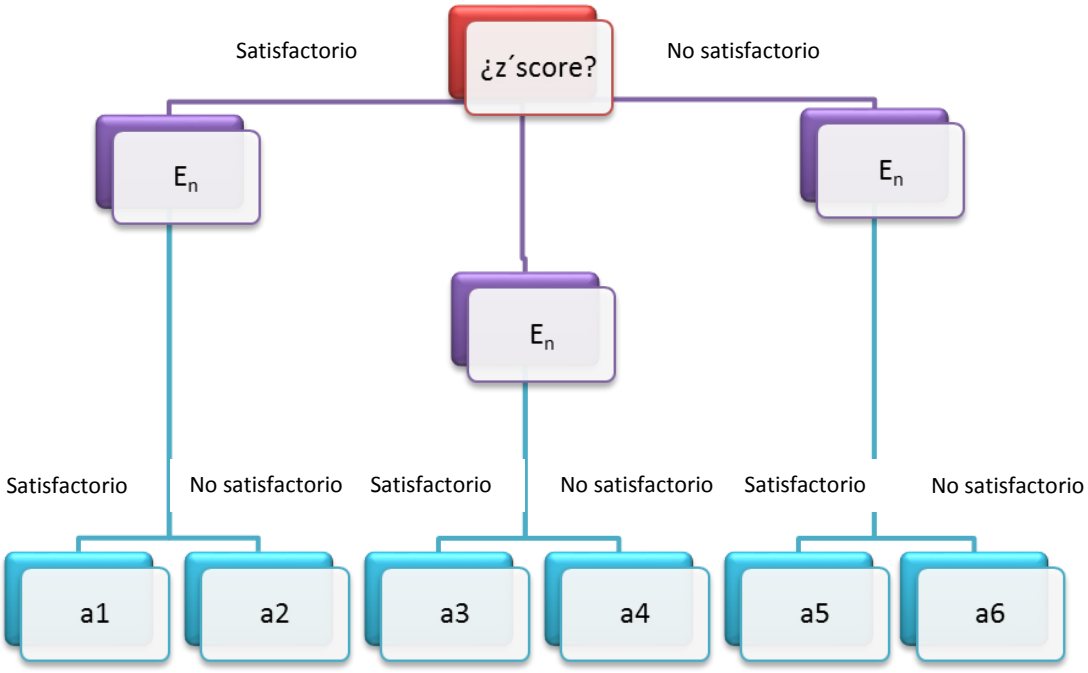


Figura 16.- Diagrama para la evaluación de los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación

La tabla 20, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de O_3 ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
C_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1

D_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
E_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
G_3	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1

Tabla 20.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para O_3

6 SISTEMA DE CALIDAD SEGUIDO POR LOS PARTICIPANTES

Con el fin de conocer y evaluar las actividades de control de calidad, calibración y cálculo de incertidumbres desarrollado por cada uno de los organismos participantes, el ISCIII entregó a cada participante un cuestionario sobre la trazabilidad de sus medidas, las actividades de verificación y calibración llevadas a cabo y el cálculo de incertidumbre realizado.

La tabla 21 resume la información aportada por los participantes en relación con la última calibración realizada al analizador empleado en el ejercicio de intercomparación de O_3.

PARTICIPANTE	Fecha/Lugar de calibración	Rango de calibración / nº de concentraciones ensayadas	Patrón de transferencia empleado	Incertidumbre de calibración
A_3	29/11/2016 No ISCIII	0 nmol/mol a 300 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 4	Véase la tabla 2	de 3,3 nmol/mol a 7,3 nmol/mol

B_3	28/11/2016 No ISCIII	0 nmol/mol a 200 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 2	Véase la tabla 2		3,0 %
C_3	07/06/2016 No ISCIII	0 nmol/mol – 300 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 3	**Marca/modelo** **n/s** **Fecha de la última calibración** **Trazabilidad a patrón primario**	Teledyne T400 --- --- VERO3 09/2016	8,0 nmol/mol en 157,3 nmol/mol
D_3	29/11/2016 No ISCIII	0 nmol/mol a 250 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 5	Véase la tabla 2		De 3, 6 nmol/mol a 10,8 nmol/mol
E_3	11/10/2016 No ISCIII	0 nmol/mol a 250 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 2	Véase la tabla 2		6,85 nmol/mol en 200 nmol/mol
F_3	23/11/2016 No ISCIII	0 nmol/mol a 250 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 6	**Marca/modelo** **n/s** **Fecha de la última calibración** **Trazabilidad a patrón primario**	Teledyne 700E 684 --- ENAC IC16-10	De 2,6 nmol/mol a 6,8 nmol/mol
G_3	27/05/2016 No ISCIII	0 nmol/mol – 200 nmol/mol. Nº de concentraciones ensayadas: 5	Véase la tabla 2		---

Tabla 20.- Información aportada por los participantes en relación con la última calibración realizada al analizador empleado en el ejercicio de intercomparación

Todos los participantes informan la realización de una calibración previa de O_3 a la participación en el ejercicio de intercomparación. Algunos participantes (A_3 y E_3) realizan la calibración únicamente en dos puntos.

En relación a los patrones de transferencia empleados para la calibración de los analizadores todos los participantes emplean patrones de transferencia trazables a un patrón primario.

La tabla 21 resume la información aportada por los participantes en relación con la última verificación realizada al analizador empleado en el ejercicio de intercomparación.

PARTICIPANTE	Fecha/Lugar de verificación	Concentraciones ensayadas	Patrón de transferencia empleado	
A_3	30/11/2016 ISCIII	0 nmol/mol y 250 nmol/mol	Véase la tabla 2	
B_3	30/11/2016 ISCIII	0 nmol/mol y 200 nmol/mol	Véase la tabla 2	
C_3	24/11/2016 No ISCIII	120 nmol/mol	Véase la tabla 2	
D_3	23/11/2016 No ISCIII	0 nmol/mol y 200 nmol/mol	**Marca/modelo**	Teledyne API T700
			n/s	1614
			Fecha de la última calibración	14/11/2016
E_3	30/11/2016 ISCIII	0 nmol/mol y 225 nmol/mol	Véase la tabla 2	
F_3	28/11/2016 No ISCIII	0 nmol/mol y 200 nmol/mol	Véase la tabla 20	
G_3	23/11/2016	0 nmol/mol y 125 nmol/mol	Véase la tabla 2	

Tabla 21.- Información aportada por los participantes en relación con la última verificación realizada al analizador empleado en el ejercicio de intercomparación

Todos los participantes informan la realización de una verificación previa a la intercomparación. Excepto el participante D_3, todos han realizado la verificación del analizador con el mismo patrón de transferencia que se ha empleado para la calibración del mismo.

Finalmente, la tabla 22 resume la información aportada por los participantes en relación con los componentes de incertidumbre considerados en la estimación de la incertidumbre de medida durante el ejercicio de intercomparación.

PARTICIPANTE	Componentes					
	Calibración	Resolución	Repetibilidad	Deriva	Promedio	Otros componentes
A_3	X	X	X	X	X	Control de calidad
B_3	X	X	X	X	X	Falta de ajuste, variación de la temperatura de alrededor, variación de voltaje. .

C_3	X	X	X	X	X	
D_3	X	X	X	X	X	Falta de ajuste, diferencia entre el puerto de muestra y calibración, variación de la Tª de muestra, variación de la presión, variación del voltaje. Interferentes.
E_3	X	X	X	X	X	
F_3	X	---	---	X	X	Falta de ajuste, variación de temperatura de alrededor, variación de temperatura de la muestra, variación de presión, variación del voltaje, interferentes
G_3	X	X	X	- - - -	X	Falta de ajuste

Tabla 22.- Información aportada por los participantes en relación con los componentes de incertidumbre considerados en la estimación de la incertidumbre de medida de O_3

Excepto el participante A_3, ninguno de los participantes ha considerado la incertidumbre del criterio de aceptación del control de calidad en la estimación de la incertidumbre de medida, lo cual no es adecuado.

8 CONCLUSIONES

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de O_3, se concluye que:

- A excepción del participante G_3, todos los participantes obtienen resultados satisfactorios de sesgo. El participante G_3 obtiene un resultado no satisfactorio para la concentración c1.
- Todos los participantes obtienen resultados de z´score satisfactorio.
- Todos los participantes obtienen valores satisfactorios de de E_n.

De acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de O_3 a partir de los estadísticos z´score y E_n, se concluye que:

- Todos los participantes obtienen resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en un 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.

De la evaluación de la información aportada por los participantes en cuanto a las actividades de calibración y control de calidad llevadas a cabo antes, durante y una vez finalizado el ejercicio de intercomparación, en función de los requisitos de la norma UNE – EN ISO/IEC 17025 se puede concluir que:

- Todos los participantes informan de la realización de la calibración previa al ejercicio de intercomparación, si bien en algunos casos, la calibración se ha realizado con un número escaso de concentraciones.
- Excepto el participante G_3, todos los participantes informan su incertidumbre expandida de calibración.
- Excepto el participante D_3, todos los participantes utilizan para la verificación del analizador el mismo patrón de transferencia que el empleado para la calibración del mismo, lo que no es adecuado.
- En relación con la estimación de la incertidumbre de medida, únicamente el participante A_3 ha considerado la incertidumbre del control de calidad.

9 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: 04/05/2017