MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Instituto
de Salud
Carlos III

Centro Nacional de Sanidad Ambiental
Área de Contaminación Atmosférica

INFORME DEL
2º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN
DE CALIBRACIÓN DE ANALIZADORES DE OZONO
2015

1 INTRODUCCIÓN

Con fecha 6 de febrero de 2004, se publica el RD 250/2004 (modificado por el RD 1587/2009, de 16 de octubre) por el que se declara al Centro Nacional de Sanidad Ambiental (CNSA) del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII), laboratorio asociado al Centro Español de Metrología (CEM) y depositario del Patrón Nacional de Ozono. Según el artículo 2 de dicho RD, el Centro Nacional de Sanidad Ambiental es responsable, entre otras responsabilidades, de la difusión del citado Patrón Nacional.

Para dar cumplimiento a dicho artículo, el CNSA ha organizado el 2º ejercicio de intercomparación entre laboratorios de calibración de analizadores de ozono de aire ambiente.

La participación de los laboratorios de calibración en este ejercicio de intercomparación les permite controlar sus resultados, evaluar los métodos de ensayo y mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios, dando así cumplimiento a uno de los requisitos de los sistemas de calidad, que es la demostración de la competencia técnica del laboratorio mediante la participación en ejercicios interlaboratorio.

Con el fin de lograr un mecanismo de mejora continua, se solicita a los laboratorios que envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno.

En caso de tener alguna duda sobre la ejecución del ejercicio o de las causas de diferencias en los resultados, no duden en realizar su consulta.

2 PARTICIPANTES

2.1 Personal del ISCIII

Dra. Rosalía Fernández Patier

D.ª Carmen Sánchez Blaya

2.2 Laboratorios de Calibración

BSG INGENIEROS, S.L.
C/ Corretger 59-2 Parque Empresarial Táctica
46980 Paterna (Valencia)

INGENIEROS ASESORES, S.A.
Parque Tecnológico de Asturias, 39
33192 Llanera (Asturias)

LABORATORIO ANDALUZ DE REFERENCIA DE LA CALIDAD DEL AIRE (LARCA)
Avda. Johan Gutemberg, 1 – Isla de La Cartuja
41092 Sevilla

MCV, S.A.
Autovía A-2, km 575
08293 Collbató (Barcelona)

Los laboratorios de calibración participantes se nombraron como LC01, LC02, LC03 y LC04, de forma aleatoria.

Tres de los cuatro laboratorios participantes son laboratorios acreditados por ENAC para la calibración de analizadores de ozono, mientras que el otro se encuentra en proceso de acreditación. En el figura 1 se representan las CMC declaradas en el alcance de acreditación por los laboratorios de calibración acreditados y las CMC aportadas por el laboratorio en fase de acreditación, así como la incertidumbre de calibración de analizadores de ozono del ISCIII.

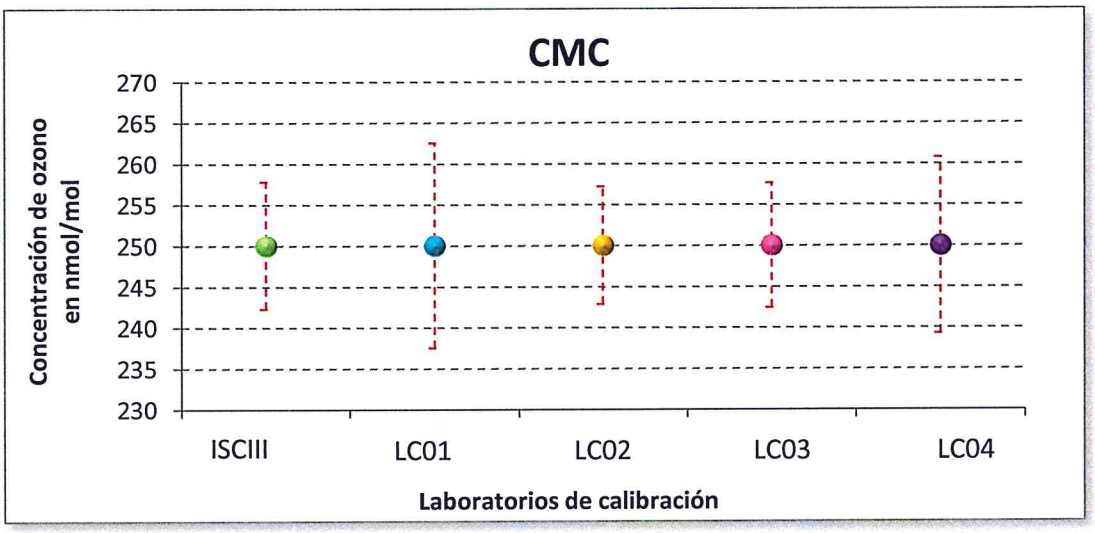

Figura 1. CMC de los laboratorios de calibración participantes

3 DESARROLLO

3.1 Equipo enviado

En esta intercomparación, el ISCIII hizo circular por los diferentes laboratorios de calibración participantes un analizador de ozono, marca Thermo Environmental, modelo 49C, n/s: 77311-385.

Se solicitó a los laboratorios participantes que realizaran la calibración ensayando las siguientes concentraciones nominales de ozono:

- para los laboratorios participantes cuyo alcance de acreditación estaba comprendido en el rango de 50 nmol/mol a 500 nmol/mol: (0, 100, 50, 250, 375, 500, 0) nmol/mol, en el orden indicado.

- los laboratorios participantes con un límite inferior del rango del alcance de su acreditación menor de 50 nmol/mol, deberían ensayar, además de las concentraciones anteriores en el orden indicado, la concentración menor a la que estaban acreditados, después de la concentración de 500 nmol/mol.

- los laboratorios de calibración participantes cuyo límite superior del rango del alcance de su acreditación fuese menor de 500 nmol/mol, no tenían que analizar las concentraciones de 375 nmol/mol y 500 nmol/mol.

NOTA: Debido a las características de los generadores de ozono se establece una estabilidad aceptable de la generación de ± 15 nmol/mol de los valores nominales.

El analizador de ozono se envía al primer participante el 16 de septiembre de 2015 y regresa a las instalaciones del ISCIII el 27 de octubre de 2015, una vez ha pasado por todos los laboratorios de calibración participantes.

3.2 Valores de referencia

El analizador de ozono se calibra por el ISCIII antes de ser enviado al primer participante y al finalizar el ejercicio, tal y como se muestra en la figura 2.

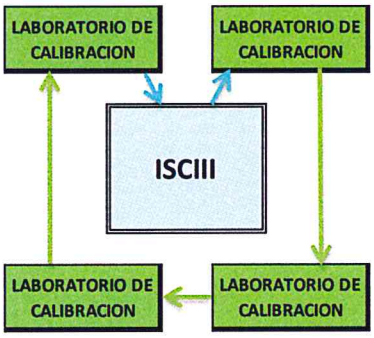

Figura 2. Esquema de pétalos de la intercomparación

La tabla 1 muestra las concentraciones medidas por el patrón de transferencia de ozono del ISCIII y el analizador de ozono objeto de la calibración, así como la incertidumbre expandida, el valor de *k* y los grados efectivos de libertad, para cada concentración nominal ensayada en cada una de las calibraciones realizadas en el ISCIII durante el ejercicio de intercomparación.

ISCIII	CONCENTRACION NOMINAL nmol/mol	PATRÓN DE TRANSFERENCIA DE OZONO		ANALIZADOR DE OZONO OBJETO DE LA CALIBRACIÓN				
		X_{PO} nmol/mol	S_{PO} nmol/mol	X_{AN} nmol/mol	S_{AN} nmol/mol	U_{AN} nmol/mol	k	V_{ef}
INICIAL	10	10,1	0,12	10,0	0,11	2,3	2	2,77E+08
	20	19,9	0,08	19,5	0,10	2,6	2	5,35E+08
	30	29,5	0,76	28,7	0,79	2,8	2	1,94E+05
	50	49,5	0,07	48,2	0,16	3,3	2	2,47E+08
	100	99,0	0,09	96,2	0,15	4,5	2	8,70E+08
	250	247,4	0,06	239,5	0,24	8,1	2	1,57E+09
	375	371	0,14	359	0,21	11	2	8,78E+09
	500	495	0,24	478	0,33	14	2	4,07E+09
FINAL	10	9,9	0,10	9,9	0,10	2,3	2	2,93E+08
	20	19,8	0,05	19,5	0,12	2,6	2	3,03E+08
	30	29,8	0,09	29,1	0,15	2,8	2	1,56E+08
	50	49,6	0,06	48,2	0,05	3,3	2	1,73E+10
	100	99,2	0,08	96,0	0,14	4,5	2	1,24E+09
	250	248,0	0,11	239,8	0,16	8,1	2	8,39E+09
	375	372	0,31	360	0,34	11	2	1,37E+09
	500	496	0,27	480	0,29	14	2	6,15E+09

X_{PO}	concentración de ozono medida por el patrón de transferencia de ozono
S_{PO}	desviación típica de la concentración de ozono medida por el patrón de transferencia de ozono
X_{AN}	concentración de ozono medida por el analizador de ozono objeto de la calibración
S_{AN}	desviación típica de la concentración de ozono medida por el analizador de ozono objeto de la calibración
U_{AN}	incertidumbre expandida de la concentración de ozono medida por el analizador de ozono objeto de la calibración
k	factor de cobertura
V_{ef}	grados efectivos de libertad

Tabla 1. Resultados de las calibraciones del analizador de ozono objeto de la intercomparación, en el ISCIII

Para obtener los valores de referencia de cada concentración nominal de ozono, se realiza el promedio de las concentraciones medidas, tanto por el patrón de transferencia de ozono del ISCIII como por el analizador de ozono objeto de la intercomparación, en las dos calibraciones realizadas a lo largo del ejercicio de intercomparación.

La incertidumbre típica del valor de referencia se calcula combinando la incertidumbre típica de la calibración con la incertidumbre típica de la deriva del instrumento en el intervalo transcurrido entre las dos calibraciones del analizador de ozono en el ISCIII:

$$u_B = \sqrt{u_{calibración}^2 + u_{deriva}^2}$$

donde:

u_B es la incertidumbre típica del valor de referencia, en nmol/mol

$u_{calibración}$ es la incertidumbre típica de calibración del analizador de ozono, en nmol/mol

u_{deriva} es la incertidumbre típica de deriva entre calibraciones, en nmol/mol, que se calcula como la diferencia entre la corrección de la calibración inicial y la corrección de la calibración final, aplicando una distribución rectangular.

En la tabla 2 se muestran la corrección obtenida de los valores de referencia obtenidos como promedio de la calibración inicial y la final que se le realiza al analizador de ozono objeto de la intercomparación, en el ISCIII, C_B, y la incertidumbre expandida del valor de referencia, U_B, para k=2, para cada concentración nominal de ozono ensayada.

CONCENTRACION NOMINAL nmol/mol	VALOR DE REFERENCIA nmol/mol		CORRECCIÓN nmol/mol	CONTRIBUCION A LA INCERTIDUMBRE DEL VALOR DE REFERENCIA nmol/mol		INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DEL VALOR DE REFERENCIA nmol/mol
	x_{PO}	x_{AN}	C_B	$u_{calibracion}$	u_{deriva}	U_B (k=2)
10	10,0	9,9	**0,1**	1,2	0,056	**2,4**
20	19,8	19,5	**0,3**	1,3	0,025	**2,6**
30	29,6	28,9	**0,7**	1,4	0,090	**2,8**
50	49,6	48,2	**1,4**	1,7	0,090	**3,3**
100	99,1	96,1	**3,0**	2,3	0,21	**4,5**
250	247,7	239,7	**8,0**	4,0	0,22	**8,1**
375	372	359	**13**	5,5	0,29	**11**
500	495	479	**16**	7,0	0,52	**14**

Tabla 2. Corrección obtenida en el ISCIII e incertidumbre expandida del valor de referencia, para cada concentración nominal de ozono ensayada

4 RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS PARTICIPANTES

En la tabla 3 se muestran los resultados informados por los laboratorios participantes.

CODIGO DEL LABORATORIO	CONCENTRACION NOMINAL en nmol/mol	PATRÓN DE TRANSFERENCIA DE O_3 de cada laboratorio de calibración participante		ANALIZADOR DE OZONO DEL ISCIII OBJETO DE LA CALIBRACIÓN					
		X_{PO} nmol/mol	S_{PO} nmol/mol	X_{AN} nmol/mol	S_{AN} nmol/mol	U_{AN} nmol/mol	Nº REPETICIONES	k	V_{ef}
LC01	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	31,0	0,244	28,4	0,110	3,7	5	2	11942
	50	51,1	0,195	47,3	0,336	4,4	5	2	6009
	100	101,9	0,273	95,0	0,179	6,1	5	2	44852
	250	253	0,513	241	0,837	12	5	2	6221
	375	380	0,150	362	0,894	16	5	2	18978
	500	506	0,272	484	0,707	20	5	2	123855
LC02	10	10,00	0,117	9,88	0,079	1,64	5	2	∝
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,68	0,241	48,27	0,227	2,53	5	2	∝
	100	99,17	0,238	96,27	0,190	3,65	5	2	∝
	250	247,71	0,418	240,5	0,520	7,04	5	2	∝
	375	-	-	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-	-	-
LC03	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	21,1	0,4	20,8	0,1	2,6	10	2	> 550
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	52,2	0,1	50,3	0,1	3,4	10	2	> 550
	100	104,4	0,3	101,7	0,2	4,6	10	2	> 550
	250	252,8	0,4	246,0	0,5	8,2	10	2	> 550
	375	379,0	0,6	368,0	0,3	11	10	2	> 550
	500	496,0	0,5	483,0	0,6	14	10	2	> 550
LC04	10	13,3	0,0	14	0,2	3,89	5	2	648540129
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	45,9	0,0	47	0,0	4,83	5	2	3,8811E+11
	100	97,0	0,2	94	0,5	6,31	5	2	4262925,49
	250	284,1	0,0	236	0,0	10,7	5	2	329471,096
	375	352,1	0,3	334	0,1	13,71	5	2	5,2799E+10
	500	508,0	0,0	481	0,3	18,23	5	2	114196301

Tabla 3. Resultados informados por los laboratorios participantes para los diferentes valores nominales

El laboratorio LC01 proporciona los resultados de la calibración del analizador de ozono del ISCIII con una incertidumbre expandida menor que las CMC declaradas en su alcance de acreditación. Lo mismo ocurre con el LC02 para la concentración nominal de 10 nmol/mol.

Los resultados de la tabla 3 se presentan tal y como aparecen en las hojas de resultados proporcionadas por cada uno de los laboratorios participantes, observándose una incorrecta utilización de las cifras significativas entre los resultados y las incertidumbres por los laboratorios LC02 y LC04.

Únicamente el laboratorio LC01 aporta el informe de calibración como se indicaba en el protocolo.

5 EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios de calibración participantes se realiza mediante el índice de compatibilidad E_n, definido como:

$$|E_n| = \frac{(C_A - C_B)}{\sqrt{U_{AN}^2 + U_B^2}} \leq 1$$

donde:

C_A es la corrección obtenida por el laboratorio de calibración participante

C_B es la corrección obtenida por el ISCIII

U_{AN} incertidumbre expandida informada por el laboratorio de calibración participante

U_B incertidumbre expandida del valor de referencia

El índice de compatibilidad se evalúa como:

$E_n \leq 1{,}0$: Resultado satisfactorio
$E_n > 1{,}0$: Resultado no satisfactorio

La tabla 4 muestra los valores de las correcciones y las incertidumbres de cada laboratorio de calibración participante para cada concentración nominal de ozono, así como las correcciones y las incertidumbres del ISCIII, utilizados para el cálculo del índice de compatibilidad (E_n):

CODIGO DEL LABORATORIO	CONCENTRACION NOMINAL nmol/mol	C_B nmol/mol	U_B (k=2) nmol/mol	C_A nmol/mol	U_{AN} (k=2) nmol/mol	*En*
LC01	10	0,1	2,4	-	-	-
	20	0,3	2,6	-	-	-
	30	0,7	2,8	2,6	3,7	0,4
	50	1,4	3,3	3,8	4,4	0,4
	100	3,0	4,5	6,9	6,1	0,5
	250	8,0	8,1	12	12	0,3
	375	13	11	18	16	0,2
	500	16	14	22	20	0,3
LC02	10	0,1	2,4	0,12	1,64	0,0
	20	0,3	2,6	-	-	-
	30	0,7	2,8	-	-	-
	50	1,4	3,3	1,41	2,53	0,0
	100	3,0	4,5	2,9	3,65	0,0
	250	8,0	8,1	7,21	7,04	0,1
	375	13	11	-	-	-
	500	16	14	-	-	-
LC03	10	0,1	2,4	-	-	-
	20	0,3	2,6	0,3	2,6	0,0
	30	0,7	2,8	-	-	-
	50	1,4	3,3	1,9	3,4	0,1
	100	3,0	4,5	2,7	4,6	0,0
	250	8,0	8,1	6,8	8,2	0,1
	375	13	11	11	11	0,1
	500	16	14	13	14	0,2
LC04	10	0,1	2,4	-1,1	3,89	0,3
	20	0,3	2,6	-	-	-
	30	0,7	2,8	-	-	-
	50	1,4	3,3	-1,3	4,83	0,5
	100	3,0	4,5	2,9	6,31	0,0
	250	8,0	8,1	48	10,7	**3,0**
	375	13	11	18	13,71	0,3
	500	16	14	27	18,23	0,5

Tabla 4. Cálculo de *En* para cada laboratorio de calibración participante para cada concentración nominal de ozono ensayada

La tabla 5 muestra la evaluación de los resultados para cada laboratorio participante, en función de este estadístico.

	CONCENTRACION DE <50 nmol/mol E_n	CONCENTRACION DE 50 nmol/mol E_n	CONCENTRACION DE 100 nmol/mol E_n	CONCENTRACION DE 250 nmol/mol E_n	CONCENTRACION DE 375 nmol/mol E_n	CONCENTRACION DE 500 nmol/mol E_n
LC01	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
LC02	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	FUERA DEL ALCANCE ACREDITADO	FUERA DEL ALCANCE ACREDITADO
LC03	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
LC04	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	No Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 5. Evaluación del E_n para cada concentración de ozono

El laboratorio LC02 aunque está acreditado para un rango inferior a 10 nmol/mol no realiza la calibración en el límite inferior de su rango acreditado, tal y como se pedía en el protocolo del ejercicio de intercomparación.

El laboratorio LC04 realiza la calibración del analizador del ISCIII a una concentración nominal de 10 nmol/mol que es inferior al alcance acreditado de sus CMC.

En las figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, se muestran las concentraciones de ozono medidas por los laboratorios de calibración participantes y los valores de referencia obtenidos por el ISCIII, con sus correspondientes incertidumbres asociadas.

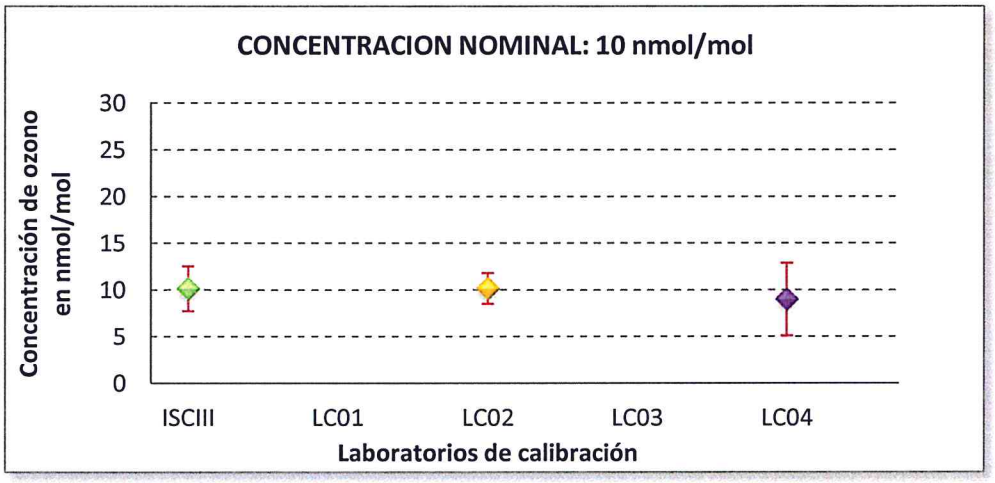

Figura 3. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 10 nmol/mol de O_3

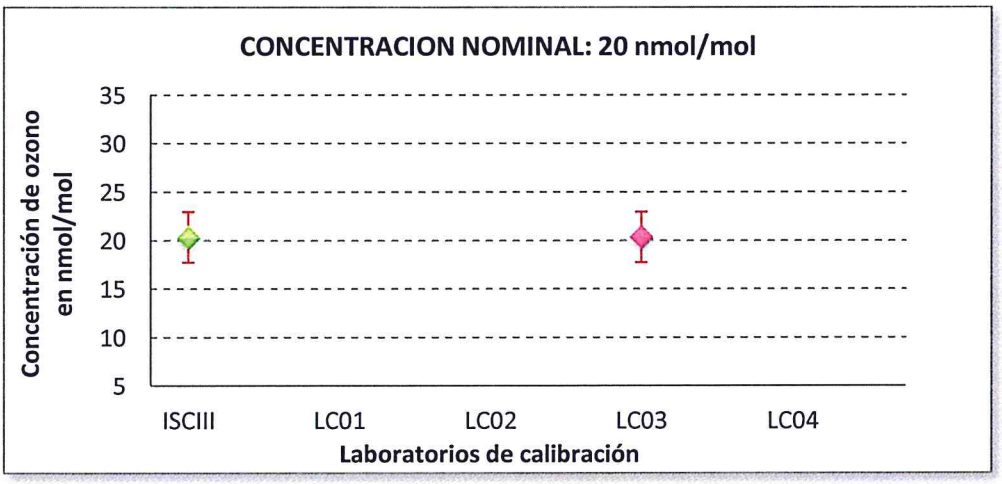

Figura 4. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 20 nmol/mol de O_3

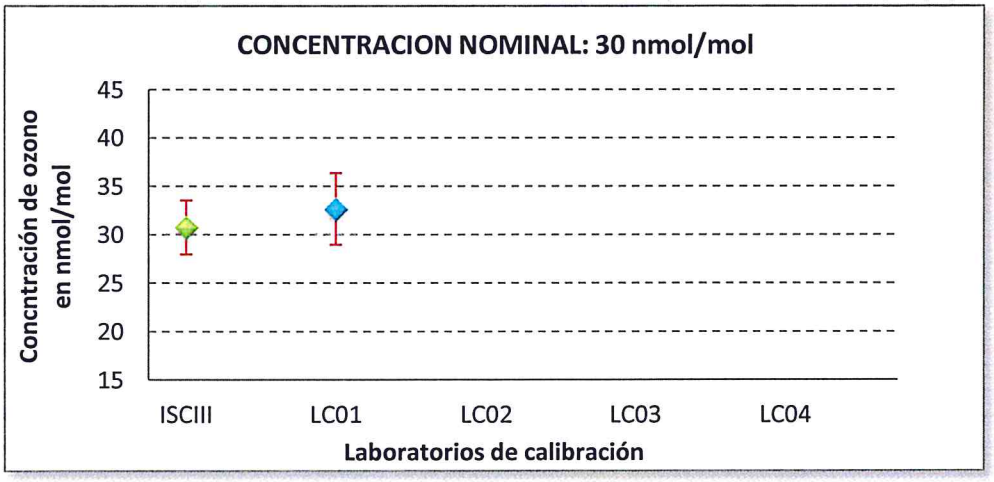

Figura 5. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 30 nmol/mol de O_3

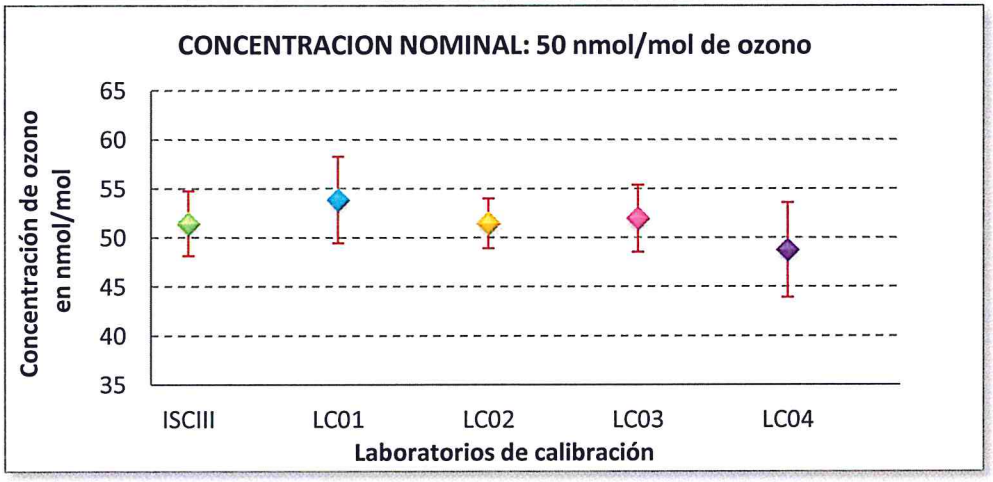

Figura 6. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 50 nmol/mol de O_3

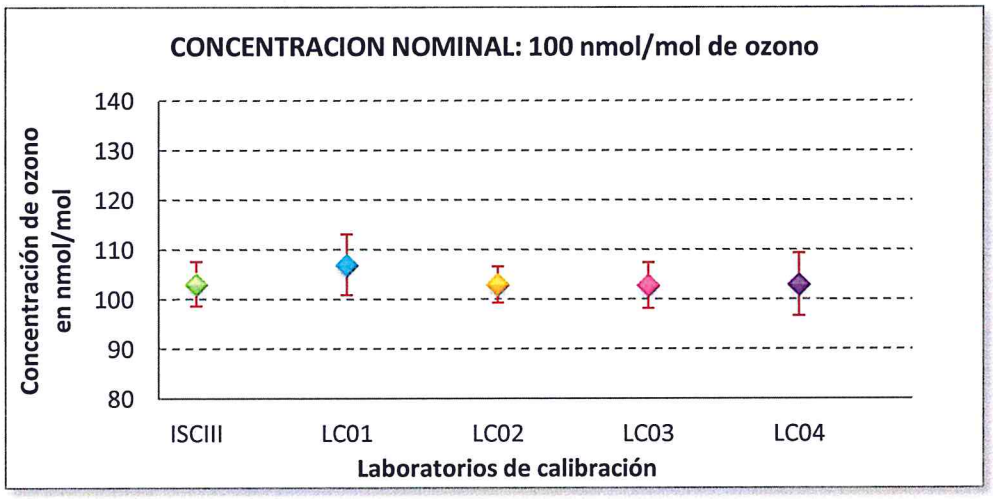

Figura 7. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 100 nmol/mol de O_3

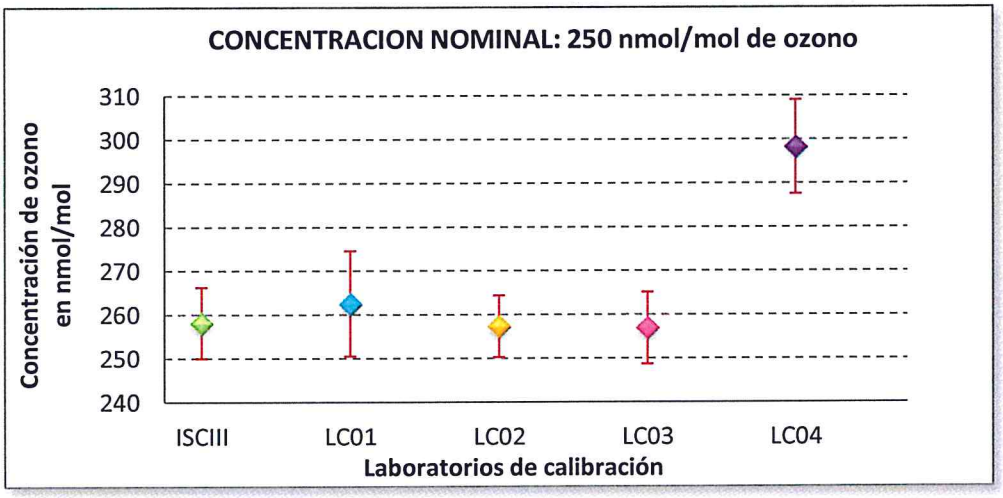

Figura 8. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 250 nmol/mol de O_3

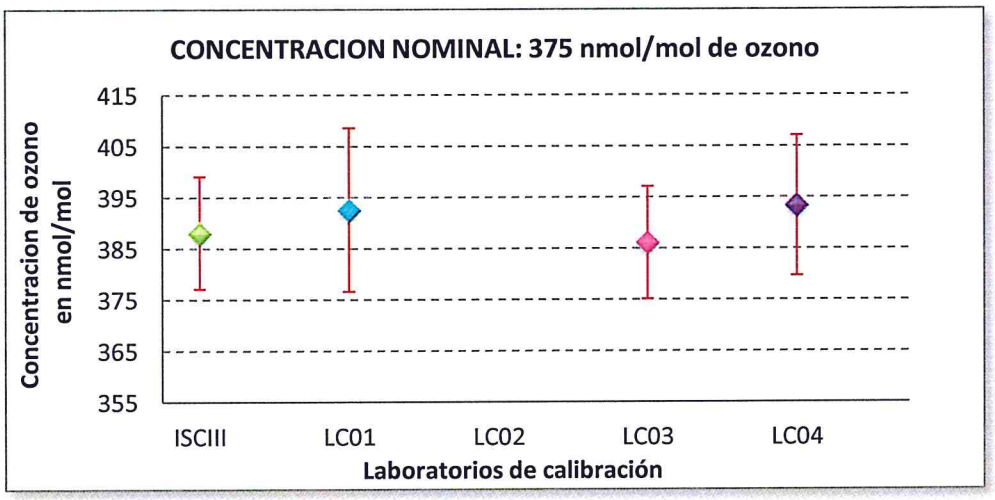

Figura 9. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 375 nmol/mol de O_3

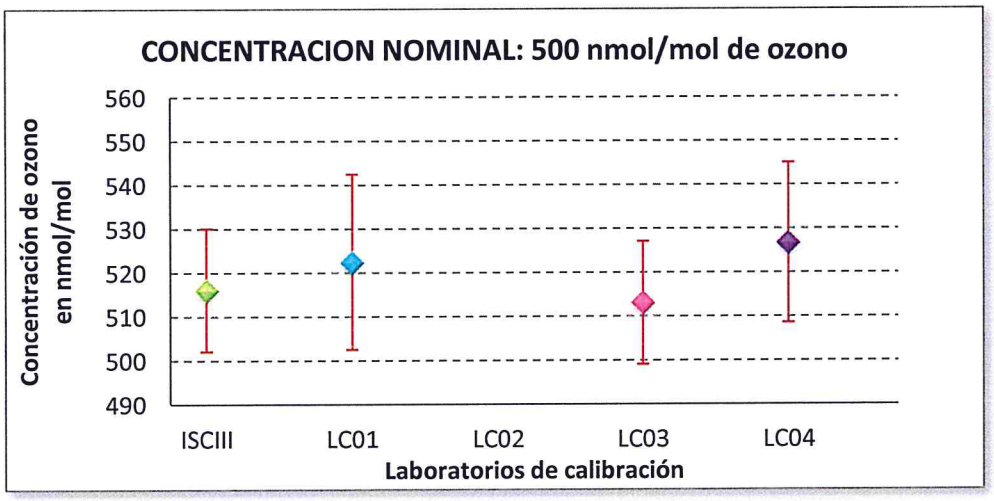

Figura 10. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 500 nmol/mol de O_3

6 CONCLUSIONES

El laboratorio LC01 y el laboratorio LC02 proporcionan resultados de calibración con incertidumbres expandidas menores que las CMC declaradas en su alcance de acreditación.

Los laboratorios de calibración LC02 y LC04 expresan los resultados de sus incertidumbres con un número incorrecto de cifras significativas.

Todos los laboratorios participantes en este ejercicio de intercomparación han obtenido resultados satisfactorios en todas las concentraciones de ozono ensayadas a excepción del laboratorio LC04 que presenta un En > 1,0 para la concentración nominal de 250 nmol/mol.

Majadahonda, a 18 de noviembre de 2015

Dra. Rosalía Fernández Patier
RT del Área de Contaminación Atmosférica

D.ª Carmen Sánchez Blaya
RUL del Patrón Nacional de Ozono