

**INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN**

**INFORME DEL  
5 EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN  
DE CALIBRACIÓN DE ANALIZADORES DE OZONO  
2023/2024**

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

### 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 CNSA es responsable, entre otras funciones, de la difusión del citado patrón. Para dar cumplimiento a dicho artículo, el CNSA ha organizado el cuarto 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 sistema 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 participantes que envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno. En caso de duda sobre la realización del ejercicio o resultados, no duden en realizar cualquier consulta.

### 2 PARTICIPANTES

#### 2.1 Personal del ISCIII

Beatriz Núñez Corcuera, Responsable Técnico de Unidad Patrón Nacional de Ozono.  
Maria José Jaen López, Jefa de Área de Contaminación Atmosférica.

#### 2.2 Laboratorios de Calibración Participantes

##### **LABORATORIO DE CALIBRACIÓN DTN SERVICES AND SYSTEMS SPAIN, S.L**

C/Isaac Newton, 3  
41092 Sevilla

##### **Libelium Lab, S.L.U**

C/Luis Buñuel 6  
30562 Ceutí (Murcia)

##### **LABORATORIO ANDALUZ DE REFERENCIA DE LA CALIDAD DEL AIRE (LARCA)**

Avda. Johan Gutemberg, 1  
41092 Isla de La Cartuja (Sevilla)

##### **ENVIRA SOSTENIBLE, S.A**

Parque Tecnológico de Asturias, Parcela 39  
33428 Llanera. (Asturias)

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

### **BSG INGENIEROS, S.L.**

C/Corretger 59-2  
46980 Paterna (Valencia)

### **MCV, S.A.**

Autovia A2, km 575  
08293 Collbató (Barcelona)

### **SEQUOPRO, S.L**

Ronda de Valdecarrizo 47  
28760 Tres Cantos (Madrid)

### **SISTEMAS TECNOLOGICOS AVANZADOS, S.A**

C/Celsa 17, Polígono Plaza  
50197 Zaragoza

Los Laboratorios de calibración participantes fueron asignados aleatoriamente con el código LC01, LC02, LC03, LC04, LC05, LC06, LC07 y LC08

Todos los laboratorios participantes son laboratorios acreditados por ENAC para la calibración de analizadores de ozono.

En la figura 1 se representan las CMC declaradas en el alcance de acreditación de los laboratorios, así como la incertidumbre de calibración de analizadores de ozono del ISCIII.

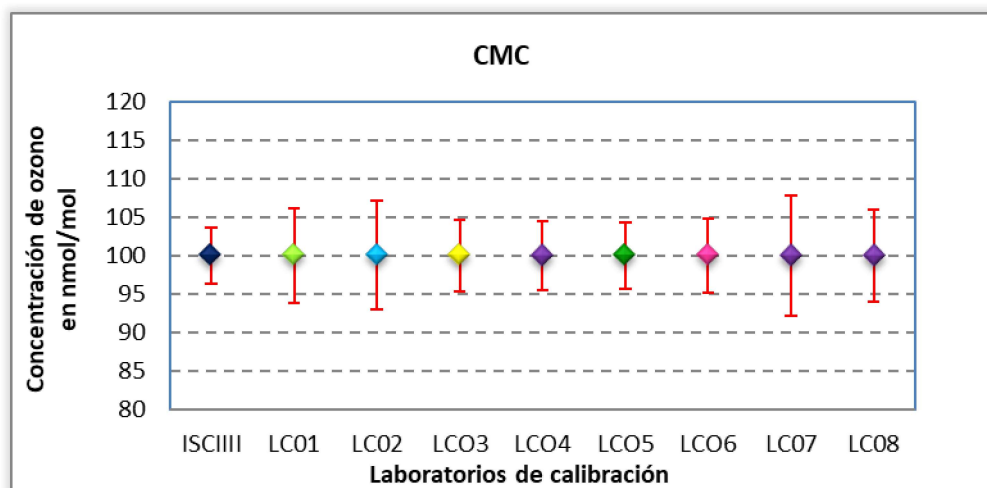


Figura 1. CMC declaradas en el alcance de acreditación de los laboratorios participantes

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

### 3 DESARROLLO

#### 3.1 Equipo enviado

Para la realización del ejercicio, el CNSA (ISCIII), hizo circular el 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:

- 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 de concentración de 500 nmol/mol.
- Los laboratorios 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

El analizador de Ozono se envía al primer participante el 11 de septiembre de 2023 y regresa a las instalaciones del ISCIII, el 8 de febrero de 2024, una vez ha pasado por todos los laboratorios de calibración participantes.

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

#### 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.

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.

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

ISCI	CONCENTRACION NOMINAL en 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	5	-	-	-	-	-	-	-
	10	9,7	0,11	9,5	0,17	2,3	2	1,36E-01
	20	19,7	0,11	19,5	0,12	2,6	2	3,15E-01
	30	29,7	0,14	29,6	0,11	2,8	2	4,62E-01
	40	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,8	0,19	49,8	0,19	3,3	2	1,10E+08
	100	99,9	0,12	100,0	0,16	4,6	2	8,27E+08
	250	249,7	0,13	250,5	0,58	8,4	2	5,32E+07
	370	370	0,13	372	0,22	11	2	7,56E+09
500	501	0,34	502	0,33	15	2	5,17E+09	
FINAL	5	-	-	-	-	-	-	-
	10	9,7	0,16	9,5	0,13	2,3	2	1,19E+08
	20	19,6	0,08	19,2	0,08	2,6	2	1,35E+09
	30	29,8	0,08	29,4	0,38	2,8	2	3,57E+06
	40	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,6	0,11	49,1	0,16	3,3	2	2,19E+08
	100	99,2	0,08	99,0	0,14	4,6	2	1,41E+09
	250	248,7	0,13	247,2	0,12	8,3	2	2,77E+10
	370	367	0,25	367	0,21	11	2	9,11E+09
500	498	0,15	496	0,21	14	2	2,39E+10	

$X_{PO}$	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 del ISCI objeto de la intercomparación.

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 ISCI como por el analizador objeto de la intercomparación, en las dos calibraciones realizadas a lo largo del ejercicio.

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 ISCI.

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

donde:

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

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

$u_{calibración}$  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 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
	$x_{PO}$	$x_{AN}$		$C_B$	$u_{calibración}$	
10	9,7	9,5	0,2	1,2	0,0	2,3
20	19,7	19,5	0,2	1,3	0,1	2,6
30	29,7	29,6	0,1	1,4	0,2	2,9
50	49,7	49,5	0,2	1,7	0,3	3,4
100	99,6	99,5	0,1	2,3	0,2	4,6
250	249,2	248,9	0,3	4,2	1,3	8,7
370	369	370	-1	5,7	0,8	11
500	500	499	1	7,3	2,0	15

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

## 4 RESULTADOS DE LOS PARTICIPANTES

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

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.

### INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

CODIGO DEL LABORATORIO	CONCENTRACION NOMINAL en nmol/mol	PATRÓN DE TRANSFERENCIA DE O <sub>3</sub> de cada laboratorio de calibración		ANALIZADOR DE OZONO DEL ISCIII OBJETO DE LA CALIBRACIÓN					
		X <sub>PO</sub> nmol/mol	S <sub>PO</sub> nmol/mol	X <sub>AN</sub> nmol/mol	S <sub>AN</sub> nmol/mol	U <sub>AN</sub> nmol/mol	Nº REPETICIONES	k	V <sub>ef</sub>
LC01	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	50,0	0,2	50,9	0,7	5,3	5	2	-
	100	100,6	0,4	100,6	0,6	6,1	5	2	-
	250	-	-	-	-	-	-	-	-
	375	-	-	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-	-	-
LC02	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	25,3	0,1	24,9	0,0	4,4	5	2	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,9	0,0	49,9	0,1	5,3	5	2	-
	100	100,1	0,0	100,1	0,0	7,1	5	2	-
	250	250,0	0,0	250,0	0,5	13	5	2	-
	375	376,0	0,0	376,0	0,5	17	5	-	-
	500	491,0	0,3	491,0	0,4	21	5	-	-
LC03	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	20,1	0,3	20,8	0,3	2,7	5	2	>50
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	50,0	0,3	50,8	0,3	3,0	5	2	>50
	100	99,9	0,4	100,3	0,5	4,7	5	2	>50
	250	249,7	0,7	251,5	0,5	9,9	5	2	>50
	375	375	0,2	377	0,5	14	5	2	>50
	500	500	0,3	504	0,7	19	5	2	>50
LC04	10	10,2	0,1	9,9	0,1	2,4	5	2	>550
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	50,0	0,1	50,2	0,1	3,4	5	2	>550
	100	99,9	0,0	100,6	0,0	4,5	5	2	>550
	250	249,7	0,1	251,0	0,1	7,9	5	2	>550
	375	374,0	0,1	377,0	0,1	11	5	2	>550
	500	498,0	0,2	503,0	0,2	14	5	2	>550
LC05	10	11,2	0,0	11,5	0,0	1,7	5	2	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	50,8	0,0	50,8	0,0	2,5	5	2	∞
	100	100,1	0,0	98,4	0,0	3,6	5	2	∞
	250	248,1	0,0	245,7	0,0	6,9	5	2	∞
	375	-	-	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-	-	-
LC06	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	21,3	1,0	21,8	0,4	2,9	5	2	5,0E+02
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	48,2	0,9	48,5	0,2	3,3	5	2	9,2E+02
	100	102,3	0,5	101,0	0,1	4,9	5	2	3,4E+04
	250	255,3	0,6	255,1	0,6	9,1	5	2	2,1E+05
	375	377	2	377	1,0	13	5	2	3,5E+04
	500	494	1	495	2,0	16	5	2	8,4E+05
LC07	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,7	0,2	48,6	0,4	6,6	5	2	1,7E+04
	100	99,9	0,1	97,6	0,3	7,3	5	2	5,2E+04
	250	-	-	-	-	-	-	-	-
	375	-	-	-	-	-	-	-	-
	500	501,5	0,1	488,1	0,6	22	5	2	1,1E+05
LC08	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	30,8	0,2	30,4	0,1	3,6	5	2	2,8E+04
	50	51,1	0,3	50,5	0,5	4,3	5	2	1,1E+04
	100	101,8	0,2	101,1	0,6	5,9	5	2	3,7E+04
	250	254	0,1	252	0,7	11	5	2	3,2E+05
	375	385	0,5	383	0,9	15	5	2	1,6E+05
	500	506	0,5	504	1,4	19	5	2	1,3E+05

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

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

### 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 participante
$U_B$	incertidumbre expandida del valor de referencia

El índice de compatibilidad se evalúa como:

$E_n \leq 1$	Resultado satisfactorio
$E_n > 1$	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 incertidumbre del ISCIII, utilizados para el cálculo del índice de compatibilidad ( $E_n$ ).

### INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

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	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6			
	30	0,3	2,9			
	50	0,2	3,4	-0,9	5,3	0,2
	100	0,1	4,6	0	6,1	0,0
	250	0,3	8,7	-		
	375	-1	11	-		
LC02	10	0,2	2,3			
	25	0,1	2,6	0,4	4,4	0,1
	30	0,3	2,9	-		
	50	0,2	3,4	0,0	5,3	0,0
	100	0,1	4,6	0,0	7,1	0,0
	250	0,3	8,7	0,0	13	0,0
	375	-1	11	0	17	0,0
LC03	10	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6	-0,7	2,7	0,2
	30	0,3	2,9	-		
	50	0,2	3,4	-0,8	3,0	0,2
	100	0,1	4,6	-0,5	4,7	0,1
	250	0,3	8,7	-1,8	9,9	0,2
	375	-1	11	-2	14	0,1
LC04	10	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6	-		
	30	0,3	2,9	-		
	50	0,2	3,4	-0,2	3,4	0,1
	100	0,1	4,6	-0,7	4,5	0,1
	250	0,3	8,7	-1	7,9	0,1
	375	-1	11	-3	11	0,1
LC05	10	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6	-0,3	1,7	0,2
	30	0,3	2,9	-		
	50	0,2	3,4	0,0	2,5	0,0
	100	0,1	4,6	1,7	3,6	0,3
	250	0,3	8,7	2	6,9	0,2
	375	-1	11	-		
LC06	10	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6	-0,5	2,9	0,2
	30	0,3	2,9	-		
	50	0,2	3,4	-0,3	3,3	0,1
	100	0,1	4,6	1,3	4,9	0,2
	250	0,3	8,7	0,2	9,1	0,0
	375	-1	11	0	13	0,1
LC07	10	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6	-		
	30	0,3	2,9	-		
	50	0,2	3,4	1,1	6,6	0,1
	100	0,1	4,6	2,3	7,3	0,3
	250	0,3	8,7	-		
	375	-1	11	-		
LC08	10	0,2	2,3			
	20	0,2	2,6	-		
	30	0,3	2,9	0,4	3,6	0,0
	50	0,2	3,4	0,6	4,3	0,1
	100	0,1	4,6	0,7	5,9	0,1
	250	0,3	8,7	2	11	0,1
	385	-1	11	2	15	0,2
500	1	15	2	19	0,0	

Tabla 4. Cálculo del En para cada laboratorio a la concentración nominal de ozono ensayada.

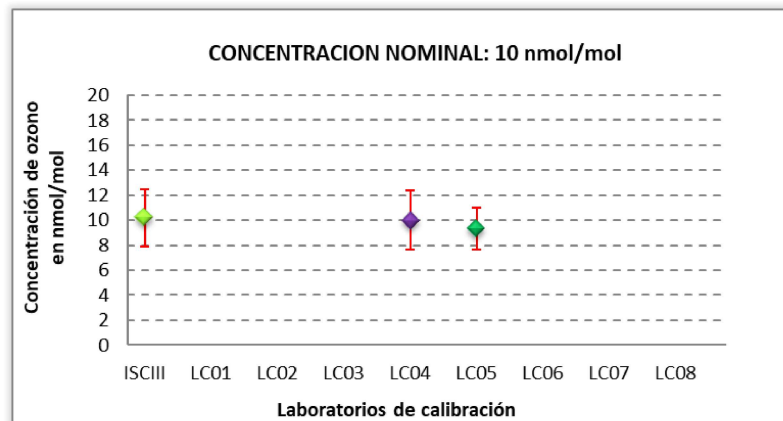
## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

La Tabla 5, muestra la evaluación de los resultados para cada laboratorio, en función de este parámetro estadístico

	CONCENTRACION DE < 50 nmol/mol	CONCENTRACION DE 50 nmol/mol	CONCENTRACION DE 100 nmol/mol	CONCENTRACION DE 250 nmol/mol	CONCENTRACION DE 375 nmol/mol	CONCENTRACION DE 500 nmol/mol
	$E_n$	$E_n$	$E_n$	$E_n$	$E_n$	$E_n$
LC01	Fuera alcance	Satisfactorio	Satisfactorio	Fuera alcance	Fuera alcance	Fuera del alcance
LC02	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
LC03	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
LC04	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
LC05	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Fuera alcance	Fuera del alcance
LC06	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
LC07	No ensayado	Satisfactorio	Satisfactorio	No ensayado	No ensayado	Satisfactorio
LC08	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

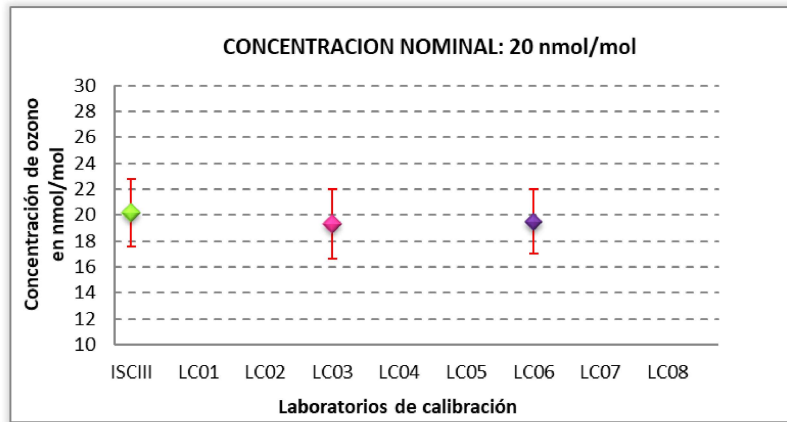
**Tabla 5.** Evaluación del  $E_n$ , para cada concentración de ozono

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

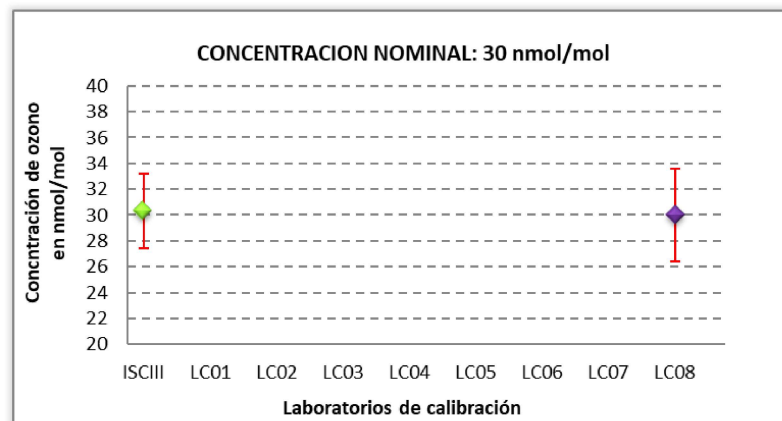


**Figura 3.** Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 10 nmol/mol

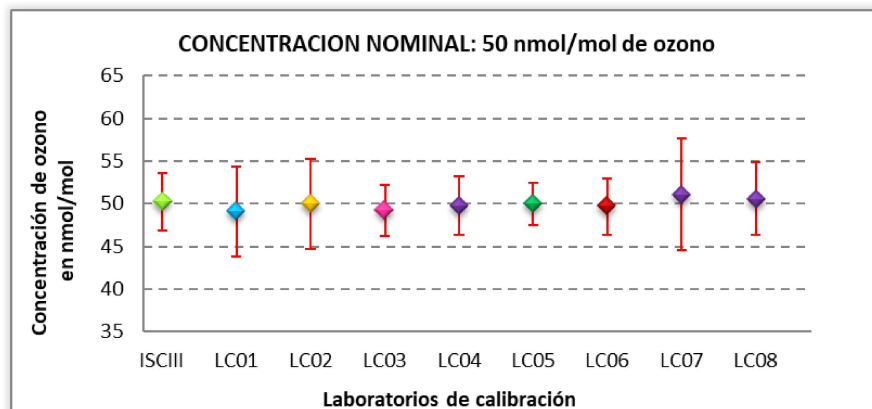
**INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN**



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

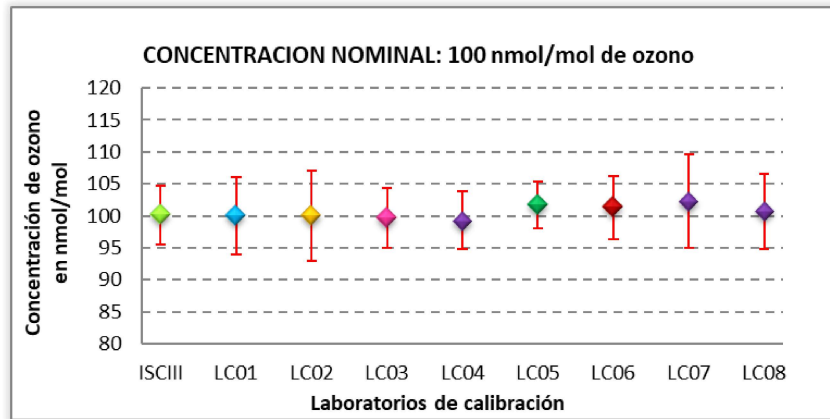


**Figura 5.** Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 30 nmol/mol.

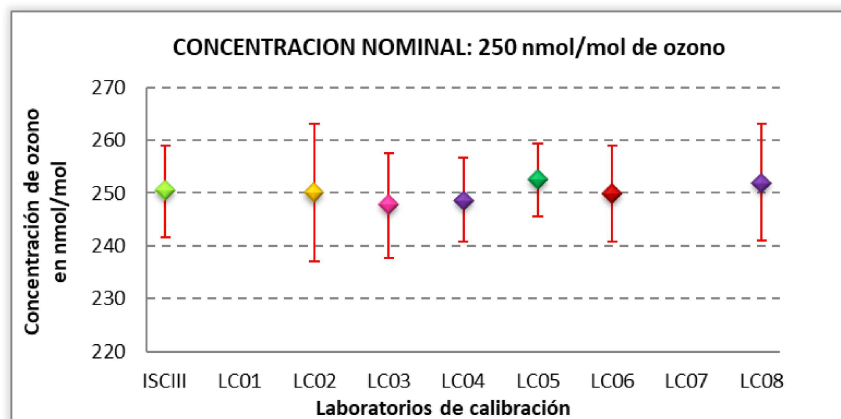


**Figura 6.** Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 50nmol/mol.

INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

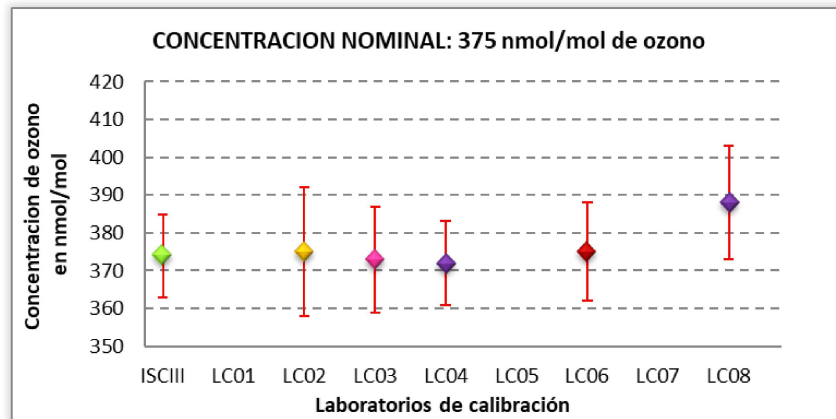


**Figura 7.** Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 100 nmol/mol.

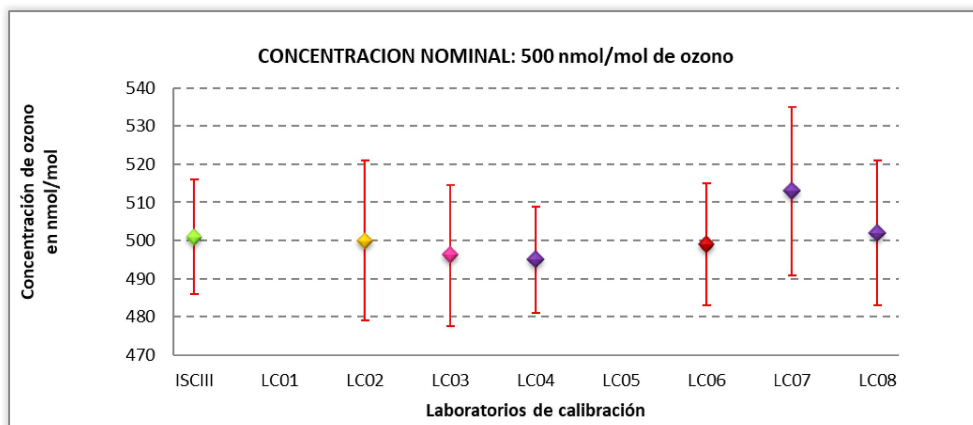


**Figura 8.** Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 250 nmol/mol.

**INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN**



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



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

## INFORME DEL 5º EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

### 6 CONCLUSIONES

Todos los laboratorios participantes en este ejercicio han obtenido resultados satisfactorios en todas las concentraciones de ozono ensayadas.

Majadahonda, a 19 de abril de 2024

BEATRIZ NUÑEZ  
CORCUERA -  
DNI 71341824X

Firmado digitalmente por  
BEATRIZ NUÑEZ  
CORCUERA - DNI  
71341824X

D<sup>a</sup>. Beatriz Nuñez Corcuera

RT del Patrón Nacional de Ozono

MARIA JOSE|JAEN|  
LOPEZ

Firmado digitalmente por  
MARIA JOSE|JAEN|  
LOPEZ  
Fecha: 2024.04.19  
14:39:06 +02'00'

D<sup>a</sup>. María José Jaén

Jefa de Área de Contaminación Atmosférica