INFORME DEL

3er EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

DE CALIBRACIÓN DE ANALIZADORES DE OZONO

2021

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 Nuñez Corcuera
Jose Miguel de Miguel
Saúl García dos Santos-Alves

2.2 Laboratorios de Calibración

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

DNOTA MEDIO AMBIENTE, S.L
C/Fragua, 4A Bloques 2 y 9
28760 Tres Cantos (Madrid)

ENVIRA SOSTENIBLE, S.A
Parque Tecnológico nº47
33428 Llanera. (Asturias)

Los Laboratorios de calibración participantes fueron asignados aleatoriamente con el código LC01, LC02, LC03

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 participantes, así como la incertidumbre de calibración de analizadores de ozono del ISCIII.

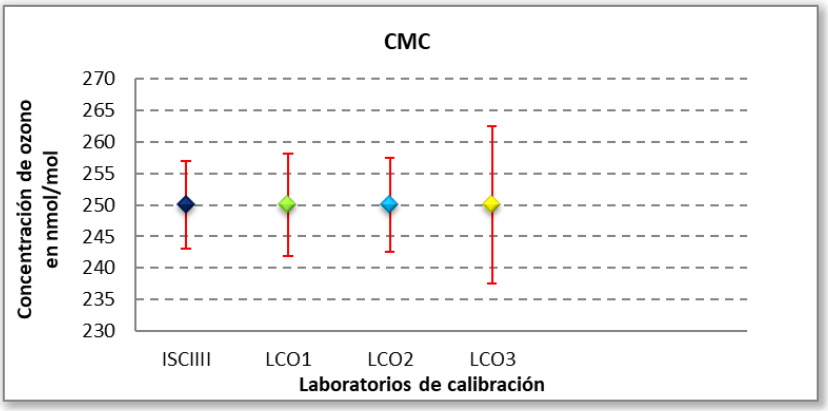

Figura 1. CMC declaradas

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 50nmol/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 27 de abril de 2021 y regresa a las instalaciones del ISCIII, el 3 de junio de 2021, 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 ±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, tal y como se muestra en la figura 2.

Figura 2. Esquema de pétalos del 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.

ISCIII	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	9,4	0,12	9,6	0,11	1,5	2	4,18E+07
	20	19,4	0,06	19,6	0,09	1,9	2	2,30E+08
	30	29,2	0,07	29,8	0,20	2,2	2	1,84E+07
	40	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,2	0,07	49,7	0,12	2,9	2	4,13E+08
	100	98,8	0,11	99,3	0,19	4,6	2	4,16E+08
	250	247,7	0,08	250,4	0,16	9,7	2	1,63E+10
	375	372	0,09	375	0,26	14	2	1,02E+10
	500	497	0,14	499	0,26	18	2	2,78E+10
FINAL	5	-	-	-	-	-	-	-
	10	9,3	0,16	9,4	0,13	1,5	2	2,14E+07
	20	19,4	0,10	19,5	0,10	1,9	2	1,58E+08
	30	29,3	0,10	29,5	0,10	2,2	2	2,83E+08
	40	-	-	-	-	-	-	-
	50	49,3	0,11	49,3	0,16	2,9	2	1,31E+08
	100	98,8	0,16	99,2	0,19	4,6	2	4,16E+08
	250	247,9	0,18	250,4	0,22	9,7	2	4,57E+09
	375	372	0,27	375	0,21	14	2	2,39E+10
	500	497	0,22	501	0,36	18	2	7,56E+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 del ISCIII 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 ISCIII 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 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 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	9,4	9,5	**-0,1**	0,8	0,018	**1,5**
20	19,4	19,6	**-0,2**	0,9	0,075	**1,9**
30	29,3	29,7	**-0,4**	1,1	0,234	**2,3**
50	49,3	49,5	**-0,2**	1,4	0,289	**2,9**
100	98,8	99,3	**-0,5**	2,3	0,06	**4,6**
250	247,8	250,4	**-2,6**	4,9	0,12	**9,7**
375	372	375	**-3**	7,0	0,06	**14**
500	497	500	**-3**	9,1	0,92	**18**

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.

CODIGO DEL LABORATORIO	CONCENTRACION NOMINAL en nmol/mol	PATRÓN DE TRANSFERENCIA DE O_3 de cada laboratorio de		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	22,2	0,5	22,6	0,3	3,2	10	2	>550
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	52,0	0,400	52,6	0,100	4,0	10	2	>550
	100	101,0	0,900	102,3	0,600	5,1	10	2	>550
	250	252	0,500	254	0,400	9	10	2	>550
	375	376	0,300	380	0,400	12	10	2	>550
	500	492	0,500	498	0,500	14	10	2	>550
LC02	10	-0,21	0,006	0,12	0,001	1,50	5	2	∝
	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	50,43	0,001	50,73	0,001	2,58	5	2	∝
	100	99,78	0,000	99,38	0,005	3,66	5	2	∝
	250	248,02	0,002	248,3	0,002	6,95	5	2	∝
	375	-	-	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-	-	-
LC03	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	27,8	0,1	28,84	0,1	4,23	5	2	>100
	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	46,5	0,0	47,6	0,2	4,9	5	2	>100
	100	96,7	0,2	98,1	0,4	6,8	5	2	>100
	250	247	0,3	245,9	0,6	12	5	2	>100
	375	369,6	0,5	366,7	1,3	17	5	2	>100
	500	490,7	0,7	486,4	1,4	21	5	2	>100

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

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.

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).

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	1,5	-	-	-
	20	-0,2	1,9	-0,4	3,2	0,1
	30	-0,4	2,3	-	-	-
	50	-0,2	2,9	-0,6	4	0,1
	100	-0,5	4,6	-1,3	5,1	0,1
	250	-2,6	9,7	-2	8,8	0,0
	375	-3	14	-4	12	0,1
	500	-3	18	-6	14	0,1
LC02	10	-0,1	1,5	-0,3	1,5	0,1
	20	-0,2	1,9	-	-	-
	30	-0,4	2,3	-	-	-
	50	-0,2	2,9	-0,3	2,6	0,0
	100	-0,5	4,6	0,4	3,7	0,2
	250	-2,6	9,7	-0,3	7,0	0,2
	375	-3	14	-	-	-
	500	-3	18	-	-	-
LC03	10	-0,1	1,5	-	-	-
	20	-0,2	1,9	-1,04	4,23	0,2
	30	-0,4	2,3	-	-	-
	50	-0,2	2,9	-1,1	4,9	0,2
	100	-0,5	4,6	-1,4	6,8	0,1
	250	-2,6	9,7	1	12	0,2
	375	-3	14	2,9	17	0,3
	500	-3	18	4,3	21	0,3

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

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	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

Tabla 5. Evaluación del En, para cada concentración de ozono

En las figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 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.

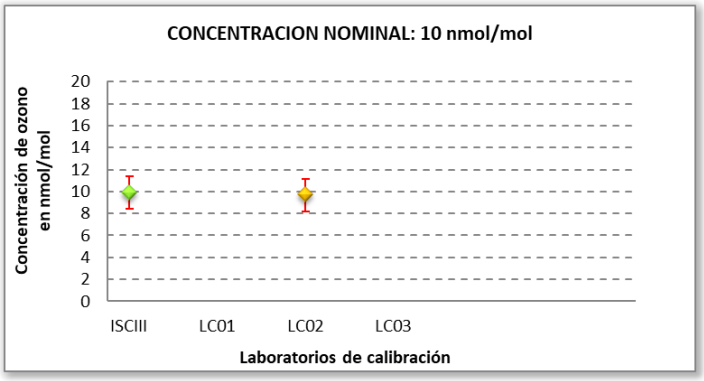

Figura 3. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 10 nmol/mol

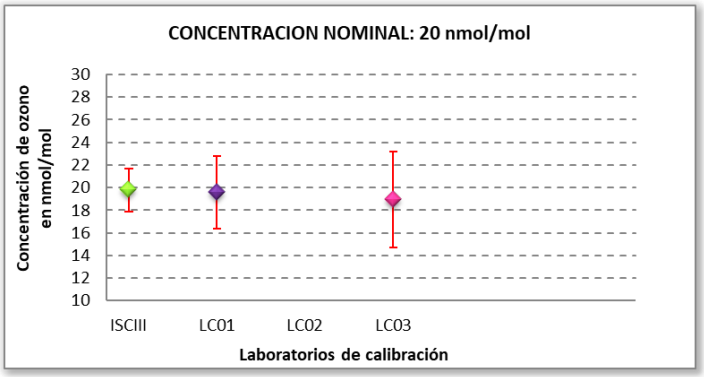

Figura 4. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 20 nmol/mol.

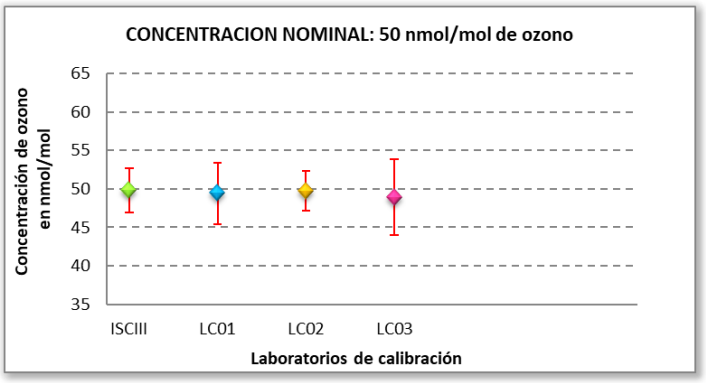

Figura 5. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 50 nmol/mol.

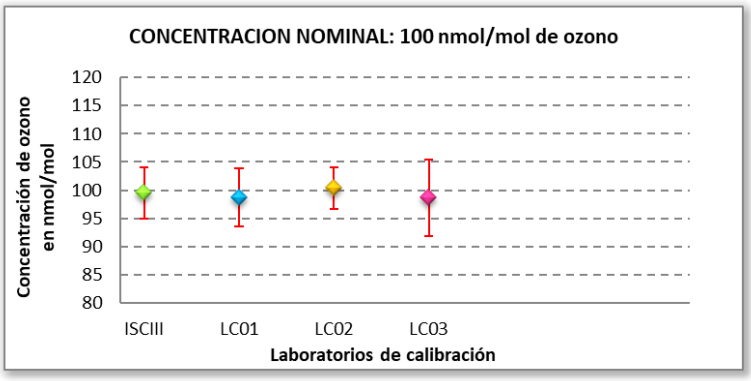

Figura 6. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 100 nmol/mol.

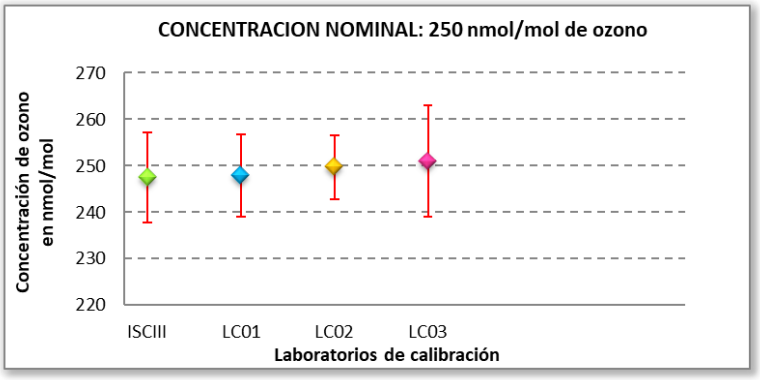

Figura 7. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 250 nmol/mol.

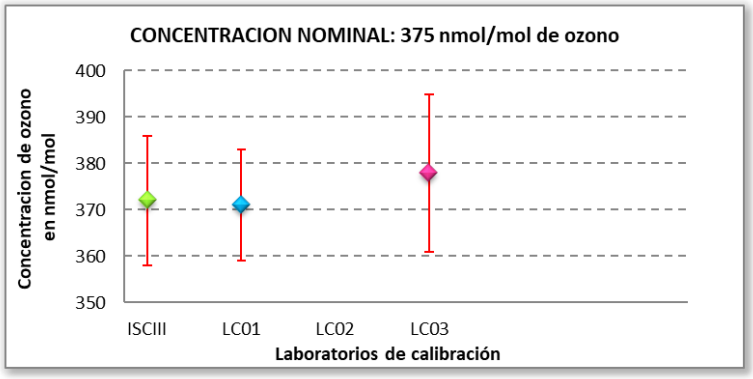

Figura 8. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 375 nmol/mol.

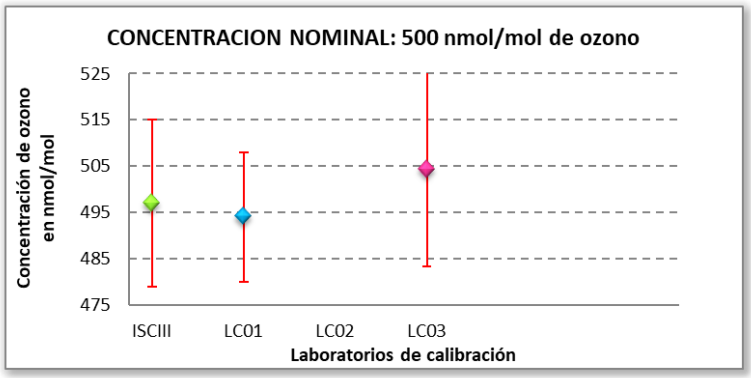

Figura 9. Concentración e incertidumbre expandida de calibración obtenida por los laboratorios de calibración participantes para la concentración nominal de 500 nmol/mol.

6 CONCLUSIONES

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

Majadahonda, a 8 de noviembre de 2021

BEATRIZ NUÑEZ CORCUERA - DNI 71341824X

Firmado digitalmente por BEATRIZ NUÑEZ CORCUERA - DNI 71341824X
Fecha: 2021.11.08 13:00:36 +01'00'

Técnico de Calibración

DE MIGUEL GOMEZ JOSE MIGUEL - 07534267L

Firmado digitalmente por DE MIGUEL GOMEZ JOSE MIGUEL - 07534267L
Fecha: 2021.11.08 13:24:03 +01'00'

RUL del Patrón Nacional de Ozono

Saul Garcia Dos Santos-Alves

Firmado digitalmente por Saul Garcia Dos Santos-Alves
Fecha: 2021.11.08 21:22:11 +01'00'

RT del Área de Contaminación Atmosférica