

**INFORME DEL EJERCICIO DE INTERCOMPARACION DE BENCENO
CON BOTELLAS 2021
(Grupo 1)**

1. INTRODUCCION

Entre las funciones que debe desarrollar el ISCIII, se encuentra la organización de ejercicios de intercomparación de gases con las redes de calidad del aire de España por lo que se decidió la realización entre los meses de octubre de 2021 y marzo de 2022 de una intercomparación de botellas de benceno en matriz nitrógeno.

Con anterioridad se informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el segundo semestre de 2021 de un ejercicio de materiales de referencia de gases de benceno. 16 redes mostraron su interés en participar en la misma:

- Galicia
- Madrid
- Andalucía (red)
- Andalucía (laboratorio)
- País Vasco
- Cantabria
- Baleares
- Ayuntamiento de Madrid
- Ayuntamiento de Valladolid
- Murcia
- Navarra
- Asturias
- Castilla La Mancha
- Castilla León
- La Rioja
- Extremadura

Dado el elevado número de participantes se decidió la realización en dos grupos de intercomparación. Este informe se corresponde con los resultados obtenidos en el primer grupo:

- Galicia
- Madrid
- Andalucía (red)
- Andalucía (laboratorio)
- País Vasco
- Cantabria
- Baleares

Debido a que la botella llegó vacía a las instalaciones del País Vasco, sin que se haya encontrado la razón, este participante se cambió al segundo grupo.

2. DESARROLLO DEL EJERCICIO DE INTERCOMPARACION

El ISCIII solicitó 8 botellas de benceno en matriz nitrógeno con una concentración aproximada de 5 nmol/mol. Siete de estas botellas fueron enviadas a los participantes, mientras que la botella restante permaneció durante todo el tiempo que duró el ejercicio de intercomparación en el ISCIII con el fin de ser analizada al inicio y final del ejercicio y comprobar así la estabilidad de la misma.

Todas las botellas se analizaron previamente en el ISCIII y posteriormente se enviaron a cada uno de los participantes.

Cada participante recibió y analizó su botella, de acuerdo con el protocolo de análisis establecido para la realización de los ejercicios de intercomparación, y una vez realizado el análisis debía enviar al ISCIII los resultados del mismo, el cálculo de incertidumbre de acuerdo a la norma ISO – GUM “Guide to the expression of Uncertainty in Measurement” y la botella analizada, realizándose en el ISCIII un nuevo análisis de cada una de las botellas.

El transporte de las botellas entre los organismos participantes y el ISCIII se realizó mediante una empresa de transporte de mercancías.

Además, el ISCIII remitió por correo electrónico a las redes interesadas el protocolo a seguir para participar en el ejercicio de intercomparación y los formatos a rellenar y enviar al ISCIII.

El calendario para el ejercicio de intercomparación se describe a continuación:

- Recepción y codificación de las botellas de benceno en el ISCIII 21/09/2021
- Análisis previo de las botellas en el ISCIII 18/10/2021 – 20/10/2021
- Envío de las botellas a los participantes 15/11/2021
- Recepción de botellas por los participantes 18/11/2021 – 26/11/2021
- Análisis de las botellas en los organismos participantes 24/11/2021 -16/12/2021

Devolución al ISCIII de botellas 18/12/2021 – 28/01/2022

Re-análisis de todas las botellas en el ISCIII 11/02/2022 – 18/02/2022

Todas las botellas utilizadas en el ejercicio de intercomparación tenían una concentración nominal de 5,00 nmol/mol con una incertidumbre expandida ($K=2$) de $\pm 10\%$ y una tolerancia del 20%. Para la codificación de la botella se siguió el sistema de códigos implantado para las botellas de gases en el ACA y que se corresponde con los códigos establecidos en la tabla I.

Código de Botella
ZA-VO-31
ZA-VO-32
ZA-VO-33
ZA-VO-34
ZA-VO-35
ZA-VO-36
ZA-VO-37

Tabla I – Identificación de botellas enviadas a los participantes

El método de análisis utilizado fue la cromatografía de gases en continuo para el cual el ISCIII está acreditado por ENAC con la acreditación 223/LE460.

Para el análisis de todas las botellas se empleó un analizador de benceno marca Syntech Spectras, modelo GC 955 (código: ZA-AN-63).

La calibración y verificación de dicho analizador se realizó mediante dilución dinámica, empleando para ello:

- Materiales de referencia de benceno en matriz nitrógeno: Concentración 994 nmol/mol $\pm 3,5\%$, certificado por Swiss Calibration Service (código ZA-VO-29).
- Generador de aire cero, marca MCZ, código interno ZA-AZ-05.
- Sistema de dilución dinámica marca API modelo 700E, código interno ZA-BD-05.

Para el ejercicio de intercomparación se realizaron dos análisis, uno antes del envío de las botellas a los participantes y otro después de su devolución al ISCIII. Cada análisis consistió en el promedio

de tres sub-análisis, consistiendo a su vez cada sub-análisis en una media quince minutil. Antes de cada sub-análisis se realizó la verificación y comprobación de deriva del analizador respecto a la calibración en vigor, comprobando que se mantenía dentro de las tolerancias establecidas.

Por otro lado, de modo paralelo a los análisis inicial y final de las botellas de los participantes, la botella que quedó como control en el ISCIII fue analizada durante la realización de los análisis iniciales y finales con el fin de comprobar que la mezcla se mantenía estable durante el periodo que duró la intercomparación.

3. RESULTADOS

3.1 Análisis previo al envío de las botellas a los organismos participantes

En la Tabla II se muestran los resultados del primer análisis realizado entre el 18 y el 20 de octubre de 2021 en el ISCIII de las seis botellas que posteriormente fueron enviadas a los participantes. Este análisis consta de 3 sub-análisis en tres días diferentes.

Nº BOTELLA	FECHA	CONCENTRACION (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	U (%)
ZA-VO-31	18/10/2021	4,80	0,29	6,14%
	19/10/2021	4,60	0,27	5,93%
	20/10/2021	4,60	0,27	5,93%
		4,67 nmol/mol	+/- 0,28 nmol/mol	
ZA-VO-32	18/10/2021	4,72	0,29	6,04%
	19/10/2021	4,89	0,30	6,21%
	20/10/2021	4,81	0,30	6,14%
		4,80 nmol/mol	+/- 0,29 nmol/mol	
ZA-VO-33	18/10/2021	4,73	0,29	6,06%
	19/10/2021	4,76	0,29	6,09%
	20/10/2021	4,75	0,29	6,08%
		4,75 nmol/mol	+/- 0,29 nmol/mol	
ZA-VO-34	18/10/2021	4,98	0,31	6,31%
	19/10/2021	4,97	0,31	6,29%
	20/10/2021	4,96	0,31	6,28%

DOCUMENTO LNR 01/2022

Majadahonda, 04 de marzo de 2022

		4,97 nmol/mol	+/- 0,31 nmol/mol	
ZA-VO-35	18/10/2021	5,04	0,70	13,91%
	19/10/2021	5,03	0,70	13,90%
	20/10/2021	5,02	0,70	13,87%
		5,03 nmol/mol	+/- 0,70 nmol/mol	
ZA-VO-36	18/10/2021	4,69	0,29	6,06%
	19/10/2021	4,67	0,29	6,09%
	20/10/2021	4,67	0,29	6,08%
		4,67 nmol/mol	+/- 0,29 nmol/mol	
ZA-VO-37	18/10/2021	4,57	0,27	5,91%
	19/10/2021	4,50	0,26	5,83%
	20/10/2021	4,54	0,27	5,88%

Tabla II – Resultados (concentración e incertidumbre expandida absoluta y relativa) del análisis inicial realizado en el ISCIII.

3.2 Análisis de estabilidad realizadas en el ACA

En la tabla III se muestran los resultados de los análisis realizados a la botella que permaneció en el ISCIII durante el tiempo que duro la intercomparación.

ANÁLISIS	FECHA	CONCENTRACION (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
1	20/10/2021	5,14	0,33
2	18/02/2022	5,07	0,32

Tabla III - Resultados (concentración e incertidumbre expandida) de la botella que permaneció en el ISCIII

En la figura 1 se muestran los resultados e incertidumbres) de los 6 sub-análisis realizados a la botella desde el mes de octubre de 2021 hasta el mes de febrero del 2022, periodo que ha durado el ejercicio de intercomparación.

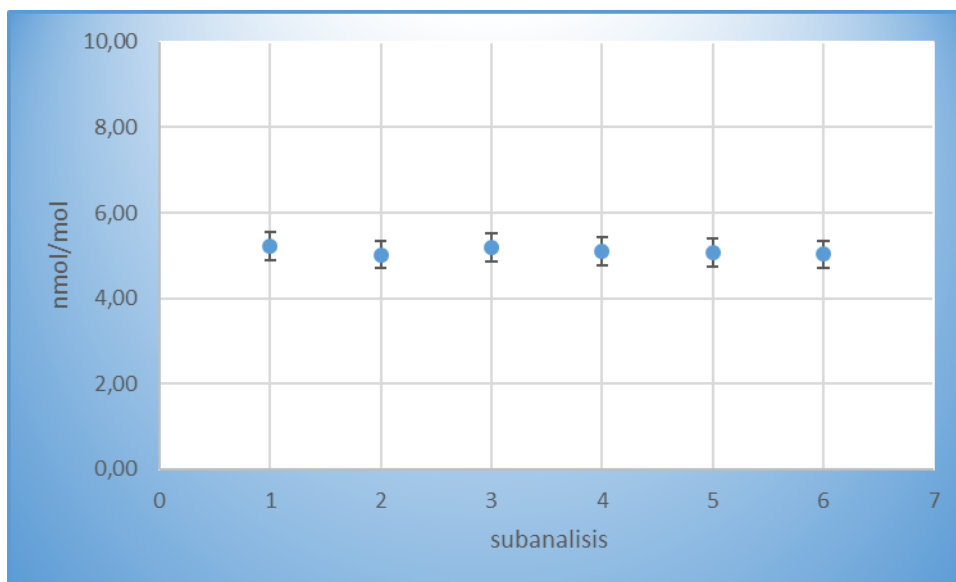


Figura 1 - Resultados e incertidumbres de los 6 sub-análisis realizados a la botella que permaneció en el ISCIII

Por otro lado, se ha calculado el estadístico D con el fin de evaluar la deriva de la botella durante todo el periodo de tiempo que ha durado el ejercicio de intercomparación, tomando para ello, por un lado, las diferencias entre los dos análisis realizados durante el estudio de estabilidad. Dicha diferencia (absoluta y relativa) y el valor del estadístico D se muestra en la tabla IV:

	Dif. Absoluta (nmol/mol)	Dif. Relativa (%)	D
1-2 análisis	0,07	1,4%	0,3

Tabla IV – Resultados de los análisis realizados en el ISCIII a la botella que permaneció en el ISCIII

El estadístico D se define como:

$$D = \frac{[C_a - C_b]}{\sqrt{u_a^2 + u_b^2}}$$

DOCUMENTO LNR 01/2022

Majadahonda, 04 de marzo de 2022

Nº BOTELLA	FECHA	CONCENTRACION (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	U (%)
ZA-VO-31	30/11/2021	5,33	0,50	9,38%
	07/12/2021	5,28	0,40	7,58%
	10/12/2021	5,44	0,44	8,09%
		5,35	+/- 0,45 nmol/mol	
ZA-VO-32	04/01/1900	4,46	0,99	22,30%
	25/11/2021	4,70	1,05	22,30%
	02/12/2021	4,66	1,04	22,30%
		4,61 nmol/mol	+/- 1,03 nmol/mol	
ZA-VO-33	04/01/1900	4,60	0,20	4,30%
	14/12/2021	4,70	0,20	4,30%
	16/12/2021	4,60	0,20	4,30%
		4,63 nmol/mol	+/- 0,20 nmol/mol	
ZA-VO-34	04/01/1900	4,43	1,27	28,77%
	26/11/2021	4,34	1,25	28,77%
	29/11/2021	4,41	1,27	28,77%
		4,39 nmol/mol	+/- 1,26 nmol/mol	
ZA-VO-36	07/01/1900	7,24	1,62	22,30%
	26/11/2021	7,61	1,70	22,30%
	29/11/2021	7,35	1,64	22,30%
		7,40 nmol/mol	+/- 1,65 nmol/mol	
ZA-VO-37	04/01/1900	4,66	0,19	4,09%
	14/12/2021	4,51	0,20	4,50%
	15/12/2021	4,64	0,13	2,83%
		4,60 nmol/mol	+/- 0,17 nmol/mol	

Tabla V – Resultados del análisis realizado por los organismos participantes.

donde,

C_a es el valor obtenido en el primer análisis realizado a la botella en el ISCIII

C_b es el valor obtenido en el segundo análisis realizado a la botella en el ISCIII

u_a es la incertidumbre típica obtenida para el primer análisis realizado a la botella en el ISCIII

u_b es la incertidumbre típica obtenida para el segundo análisis realizado a la botella en el ISCIII

De acuerdo con los criterios de compatibilidad del estadístico D desde el comienzo de los análisis de la botella en el ISCIII y hasta la finalización del ejercicio de intercomparación puede decirse que no existe deriva de la misma pues el valor de D es inferior a 2.

3.3 Resultados de los análisis obtenidos por los organismos participantes

El método de análisis utilizado por los participantes para el análisis de las botellas de benceno ha sido la cromatografía de gases en continuo.

Los resultados del análisis de las botellas realizados por los participantes de muestran en la tabla V:

Nº BOTELLA	FECHA	CONCENTRACION (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	U (%)
ZA-VO-31	11/02/2022	4,70	0,28	6,03%
	14/02/2022	4,77	0,29	6,10%
	15/02/2022	4,86	0,30	6,22%
		4,78 nmol/mol	0,29 nmol/mol	
ZA-VO-32	11/02/2022	4,89	0,30	6,23%
	14/02/2022	4,87	0,30	6,19%
	00/01/1900	4,92	0,31	6,27%
		4,89 nmol/mol	+/- 0,30 nmol/mol	
ZA-VO-33	11/02/2022	4,72	0,29	6,05%
	14/02/2022	4,81	0,30	6,15%
	00/01/1900	4,83	0,31	6,39%
		4,78 nmol/mol	+/- 0,30 nmol/mol	
ZA-VO-34	11/02/2022	4,98	0,31	6,30%
	14/02/2022	5,05	0,32	6,42%
	15/02/2022	4,98	0,31	6,30%
		5,00 nmol/mol	+/- 0,32 nmol/mol	
ZA-VO-36	16/02/2022	4,57	0,27	5,91%
	17/02/2022	4,46	0,26	5,81%
	18/02/2022	4,59	0,27	5,93%
		4,54 nmol/mol	+/- 0,27 nmol/mol	
ZA-VO-37	16/02/2022	4,10	0,22	5,48%
	17/02/2022	3,84	0,20	5,24%
	00/01/1900	3,92	0,21	5,29%
		3,95 nmol/mol	+/- 0,21 nmol/mol	

Tabla VI – Resultados del análisis final realizado en el ISCIII

3.4 Resultados obtenidos en el análisis de las botellas en el ISCIII tras su recepción

Los resultados del análisis de las botellas, una vez recibidas en el ISCIII, se muestran en la tabla VI:

4 Evaluación

4.1 Evaluación de los resultados

Para llevar a cabo la evaluación de los resultados obtenidos por los participantes, se han seguido los siguientes pasos:

- Determinación del error absoluto y relativo de cada uno de los participantes con respecto al valor obtenido por el ISCIII.
- Determinación del estadístico E_n .

a) Determinación del error absoluto y relativo

La tabla VII muestra la diferencia absoluta (EA) expresada en nmol/mol y relativa (ER) expresada en % obtenidas por cada uno de los participantes con respecto al valor asignado a cada botella (promedio de los análisis inicial y final realizados a cada botella en el ISCIII). Dichas diferencias se han calculado de acuerdo con las ecuaciones:

$$EA = c_i - c_f$$

$$ER = \frac{EA}{c_i} \times 100$$

Nº BOTELLA	Valor Asignado (nmol/mol)	Participantes (nmol/mol)	Error absoluto (nmol/mol)	Error relativo (%)
ZA-VO-31	4,72	5,35	0,63	13,32 %
ZA-VO-32	4,85	4,61	0,24	4,99 %
ZA-VO-33	4,77	4,63	0,13	2,77 %
ZA-VO-34	4,99	4,39	0,59	11,90 %
ZA-VO-36	4,61	7,40	2,79	60,64 %
ZA-VO-37	4,25	4,60	0,36	8,42 %

Tabla VII – Error absoluto y relativo obtenido por los participantes con respecto al valor asignado

donde:

C_i es el valor asignado a cada botella en nmol/mol

C_p es la concentración medida por cada uno de los participantes en nmol/mol

b) Determinación del estadístico E_n

La determinación del estadístico E_n tiene como objetivo comprobar la compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado considerando la incertidumbre de medida asignada a ambos. La determinación del estadístico E_n se realiza de acuerdo con la ecuación:

$$E_n = \frac{[C_i - C_p]}{\sqrt{U_{c_i}^2 + U_{c_p}^2}}$$

donde:

C_i es el valor asignado en nmol/mol

C_p es el valor medido por cada uno de los participantes en nmol/mol

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

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

Los criterios de aceptación de los valores de E_n son:

$E_n \leq 1$: resultados satisfactorios

$E_n > 1$: resultados no satisfactorios

La tabla VIII muestra los valores del estadístico E_n obtenido por cada participante:

Nº BOTELLA	E_n
ZA-VO-31	1,2
ZA-VO-32	0,2
ZA-VO-33	0,4
ZA-VO-34	0,5
ZA-VO-36	1,7
ZA-VO-37	1,2

Tabla VIII – Valores E_n obtenidos por todos participantes.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en los análisis realizados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos en los análisis realizados a la botella que permaneció en el ISCIII muestran que dicha botella no ha presentado deriva durante el periodo de tiempo que duró la intercomparación (valor estadístico D inferior a 2).
- Los resultados del cálculo del ER indican que los participantes con las botellas ZA-VO-31, ZA-VO-34 y ZA-VO-36 reportan un error relativo superior al 10 %.
- Los resultados del cálculo del E_n de los participantes con las botellas ZA-VO-32, ZA-VO-33 y ZA-VO-34 son inferiores a 1 y por lo tanto muestran resultados satisfactorios.
- Se consideran que las incertidumbres reportadas por los laboratorios participantes para las botellas ZA-VO-32, ZA-VO-34, y ZA-VO-36 son muy altas. En consecuencia, se recomienda que se vuelvan a calcular.

Majadahonda, 04 de marzo de 2022

Fdo.: Saúl Garcia Dos Santos Alves