





MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



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

**INFORME FINAL EI 01/2015(G1)
DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE
MONÓXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO
DEL PROGRAMA DE EJERCICIOS DE
INTERCOMPARACIÓN“IN SITU” DE GASES
ATMOSFÉRICOS (2015)**

 <p>MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p>INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)</p>	
---	--	---

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 (Anexo V del RD 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire). 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 2015 el segundo ejercicio de intercomparación “in situ” de NO y NO₂.

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:

 <p>MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p>INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)</p>	
---	--	---

- *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 en la Directiva 2015/1480/CE de 28 de agosto de 2015, en la que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente, se reitera de nuevo 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 SO₂, NO, NO₂, O₃, CO y C₆H₆ en aire ambiente de acuerdo a los métodos de referencia establecidos en el RD 102/2011, y en la Directiva 2015/1480/CE.




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 al Anexo II de la Directiva 2015/1480/CE 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 abril de 2015, el ISCIII informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el segundo semestre de 2015 de un ejercicio de intercomparación “in situ” de NO y NO₂, 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 16 redes.

El ejercicio fue programado en dos fechas distintas con 8 participantes en cada una de ellas, respectivamente:

 <p>MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p>INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)</p>	 
---	--	---

Grupo 1: del 10 al 11 de noviembre de 2015

Grupo 2: del 12 al 13 de noviembre de 2015

En el mes de junio, 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 NO y NO₂ en las fechas correspondientes al grupo 1, los siguientes participantes:

- Andalucía
- Cantabria
- Castilla - La Mancha
- Galicia*
- País Vasco
- Navarra
- Ayuntamiento de Madrid
- Ayuntamiento de Zaragoza

(*) Por problemas técnicos con su analizador durante el ejercicio de intercomparación, Galicia finalmente participó también en el grupo 2, y no se evalúa en el grupo 1.

El personal participante del ISCIII, fue

D.ª Mª del Pilar Morillo Gómez

D.ª María Rodríguez 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 1 de la intercomparación de NO y NO₂ de 2015.

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 10/11/2015:

- 08:30 h a 13:00 h: Llegada de los participantes e instalación de los equipos en los distintos puestos de trabajo Comprobación del estado de los analizadores (verificación/calibración y/o diagnósticos y mantenimientos pertinentes)
- 13:30 h a 14:30 h: Comida
- 14:30 h a 15:30 h: Continuación de la instalación de equipos para aquellos participantes que no hubieran finalizado antes de la comida
- 15:30 h a 0:00 h: Generación de las mezclas de gas para la intercomparación

➤ Día 11/11/2015:

- 0:00 h a 12:30 h: Continuación de la generación de las mezclas de gas para la intercomparación
- 12:30 h – 15:00 h: Generación de gas cero. Recogida de datos, comprobación del estado de los analizadores, si procede y desmontaje de los equipos

3.2 EQUIPOS Y MATERIAL NECESARIO

Cada participante aportó el equipo (analyzer, material de referencia, aire cero y sistema de adquisición de datos), que consideraron necesario para la comprobación “in situ” del estado de su analyzer de NO_x (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
Thermo 42i
Teledyne API 200E
Horiba APNA 370



Thermo 42i
Teledyne API 200E
Teledyne API 200E
Thermo 42C

Tabla 1 – Analizadores de óxidos de nitrógeno aportados por los distintos participantes

PARTICIPANTE	AIRE CERO	MATERIAL DE REFERENCIA	
A_1	Aire sintético (Air Liquide)	Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	807 nmol/mol
		U (k =2)	24 nmol/mol
		Caducidad	28/08/2016
		Certificado	LAT
B_1	Generador de aire cero THERMO 1160	Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	Abelló Linde
		Concentración	19,95 µmol/mol
		U (k =2)	2 %
		Caducidad	30/09/2014
		Certificado	No ENAC
C_1	Aire sintético Carburos Metálicos	Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	Air Liquide
		Concentración	855 nmol/mol
		U (k =2)	85 nmol/mol
		Caducidad	08/04/2016
		Certificado	No ENAC
		(Continua)	



		Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	
D_1	Generador de aire cero STA	Fabricante	Air Liquide
		Concentración	50 µmol/mol
		U (k =2)	1,0 µmol/mol
		Caducidad	14/05/2016
		Certificado	No indicado
E_1	Aire sintético (Praxair), y generador de aire cero DASIBI 2011	Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	19,87 nmol/mol
		U (k =2)	0,28 nmol/mol
		Caducidad	03/09/2017
F_1	Generador de aire cero Teledyne API	Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	Praxair
		Concentración	22,26 µmol/mol
		U (k =2)	0,29 µmol/mol
		Caducidad	13/02/2016
G_1	Generador de aire cero Teledyne API 701	Mezcla de NO/N ₂	
		Fabricante	Abelló Linde
		Concentración	51 µmol/mol
		U (k =2)	1,2 µmol/mol
		Caducidad	03/03/2017
		Certificado	ENAC

Tabla 2 – Gas cero y material de referencia 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.

El participante B_1 aportó un material de referencia que estaba caducado.

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 a 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 la comparación de NO se generaron mediante 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 uniforme de la mezcla de gas a cada participante. En el caso del NO₂, se realizó una valoración en fase gaseosa (GPT) de NO con O₃. El ISCIII, a su vez, midió las concentraciones generadas mediante la utilización de dos analizadores de NO_x, 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 NO y NO₂ 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 NO y NO₂, marca MCZ, código interno ZA-JÑ-01;
- Analizadores de NO_x, marca Themo 42i (código interno ZA-AN-41) y marca Teledyne API modelo 200E (código interno ZA-AN-52);
- Sistema de filtrado de aire cero, marca MCZ, código interno ZA-AZ-04.

El material de referencia empleado para la generación de las mezclas de gas fue el siguiente:

Mezcla de NO/N ₂ :	Fabricante:	Carbueros Metálicos
	Concentración:	79,0 μmol/mol
	Incertidumbre:	1,1 μmol/mol
	Fecha de caducidad:	08/06/2018
	Certificado:	Carbueros Metálicos Nº 7239/15 (ENAC)

3.4 PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN

Para la realización del ejercicio de intercomparación se generó un gas cero (c0) y cinco concentraciones diferentes de NO (c1, c2, c3, c4 y c5), con una concentración teórica máxima de 500 nmol/mol, y cinco

concentraciones diferentes de NO₂ (c6, c7, c8, c9 y c10), con una concentración teórica máxima de 225 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 NO y NO₂ 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:

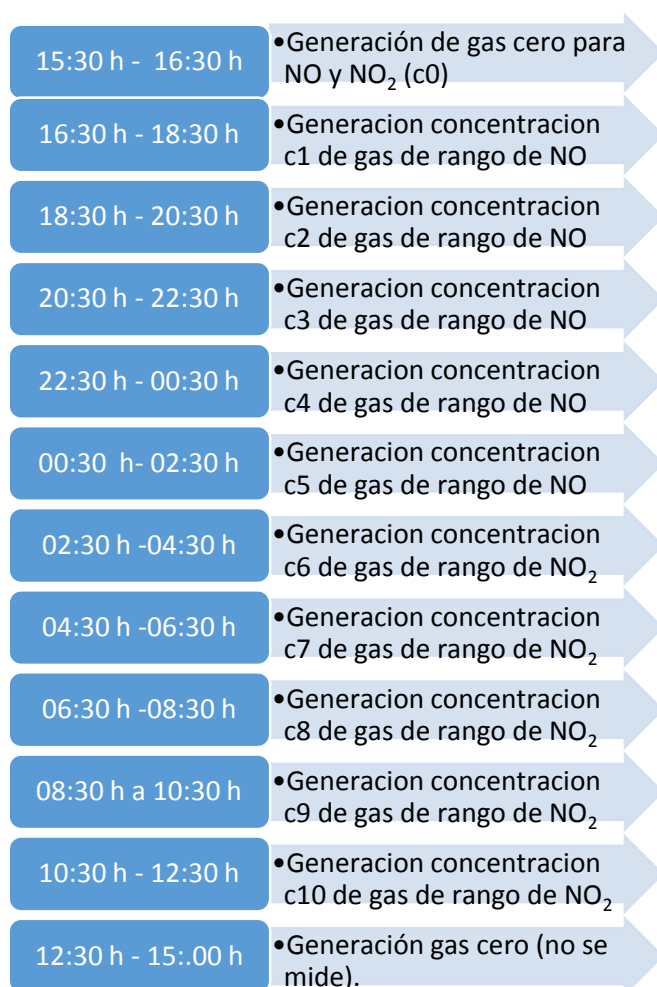


Figura 1: Cronograma de la generación de concentraciones de NO y NO₂



4 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LOS PARTICIPANTES

4.1 MONOXIDO DE NITROGENO

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 NO.

PARTICIPANTE	c0
A_1	1,24
B_1	0,03
C_1	0,20
D_1	0,29
E_1	0,44
F_1	0,80
G_1	0,45

Tabla 3. - Resultados de la concentración c0 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c1	U (k=2)
A_1	374,97	42,70
B_1	391,42	13,03
C_1	379,78	23,93
D_1	369,47	28,56
E_1	385,82	6,00
F_1	393,08	32,72
G_1	393,43	10,73

Tabla 4. - Resultados de la concentración c1 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c2	U (k=2)
A_1	230,02	26,22



**INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO
DE INTERCOMPARACIÓN DE
MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE
NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)**



B_1	244,97	7,03
C_1	230,88	15,49
D_1	224,68	14,26
E_1	232,20	6,00
F_1	234,41	22,62
G_1	239,63	5,63

Tabla 5. - Resultados de la concentración c2 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c3	U (k =2)
A_1	104,98	12,06
B_1	119,54	4,01
C_1	103,95	7,80
D_1	101,46	9,70
E_1	104,45	6,00
F_1	104,62	13,88
G_1	107,87	3,52

Tabla 6. - Resultados de la concentración c3 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c4	U (k =2)
A_1	452,19	51,50
B_1	473,71	12,98
C_1	459,64	28,04
D_1	442,54	31,26
E_1	460,94	6,00
F_1	465,62	39,84
G_1	474,44	12,87

Tabla 7. - Resultados de la concentración c4 de NO informada por los distintos participantes.



PARTICIPANTE	c5	U (K =2)
A_1	280,57	31,98
B_1	297,79	8,32
C_1	283,00	18,96
D_1	273,48	25,48
E_1	284,23	6,00
F_1	284,92	26,82
G_1	292,28	7,99

Tabla 8. - Resultados de la concentración c5 de NO informada por los distintos participantes.

4.2 DIOXIDO DE NITROGENO

Las tablas 9, 10, 11, 12, 13 y 14 muestran los resultados obtenidos por cada participante para cada una de las concentraciones (c0, c6, c7, c8, c9 y c10) generadas durante el ejercicio de intercomparación para NO₂.

PARTICIPANTE	c0
A_1	0,93
B_1	0,20
C_1	---
D_1	0,32
E_1	-0,04
F_1	0,97
G_1	0,01

Tabla 9. - Resultados de la concentración c0 de NO₂ informada por los distintos participantes

“---” dato no informado por el participante.



**INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO
DE INTERCOMPARACIÓN DE
MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE
NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)**



PARTICIPANTE	c6	U (k =2)
A_1	194,72	22,22
B_1	215,81	12,58
C_1	205,60	15,99
D_1	206,91	23,76
E_1	206,75	---
F_1	210,07	18,88
G_1	220,29	5,63

Tabla 10. - Resultados de la concentración c6 de NO₂ informada por los distintos participantes

“---” dato no informado por el participante.

PARTICIPANTE	c7	U (k =2)
A_1	99,65	11,46
B_1	115,07	7,16
C_1	108,70	10,26
D_1	106,15	9,89
E_1	107,56	---
F_1	109,01	12,16
G_1	113,13	3,52

Tabla 11. - Resultados de la concentración c7 de NO₂ informada por los distintos participantes

“---” dato no informado por el participante.

PARTICIPANTE	c8	U (k =2)
A_1	145,21	16,62
B_1	162,15	9,71
C_1	154,65	12,47
D_1	153,59	11,42
E_1	154,49	---



**INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO
DE INTERCOMPARACIÓN DE
MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE
NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)**



F_1	156,45	15,86
G_1	163,98	5,63

Tabla 12. - Resultados de la concentración c8 de NO₂ informada por los distintos participantes

“---” dato no informado por el participante.

PARTICIPANTE	c9	U (k=2)
A_1	28,32	3,70
B_1	39,34	3,69
C_1	36,28	5,55
D_1	34,57	3,45
E_1	32,65	---
F_1	33,21	3,76
G_1	33,21	3,52

Tabla 13. - Resultados de la concentración c9 de NO₂ informada por los distintos participantes

“---” dato no informado por el participante.

PARTICIPANTE	c10	U (k=2)
A_1	54,63	6,46
B_1	68,47	4,84
C_1	63,15	8,53
D_1	60,46	4,07
E_1	60,39	---
F_1	61,66	6,90
G_1	62,78	3,52

Tabla 14. - Resultados de la concentración c10 de NO₂ informada por los distintos participantes

“---” dato no informado por el participante.

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 NO y NO₂, 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 (anализador ISCIII_A) y al final (anализador 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 (anализador 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 ($u_{\text{uniformidad}}$) 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:

$$D = \frac{x_{i,ISCIII_A} - x_{i,ISCIII_B}}{\sqrt{u_{ISCIII_A}^2 + u_{ISCIII_B}^2}}$$

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;

$u_{ISCI\text{II_A}}$ es la incertidumbre típica estimada para la concentración de gas medida por el analizador ISCI II_A , situado al inicio de la línea de distribución, en nmol/mol;

$u_{ISCI\text{II_B}}$ es la incertidumbre típica estimada para la concentración de gas medida por el analizador ISCI II_B , situado al final de la línea de distribución, en nmol/mol.

Los criterios de aceptación son:

$D \leq 2$ las concentraciones medidas por los analizadores ISCI II_A y ISCI II_B son equivalentes y se ha producido una distribución uniforme de la mezcla;

$D > 2$ las concentraciones medidas por los analizadores ISCI II_A y ISCI II_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 15 muestra los resultados obtenidos por los analizadores ISCI II_A e ISCI II_B , situados al inicio y al final de la línea de distribución, respectivamente, para las concentraciones ensayadas de NO durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCI II_A		ISCI II_B		Dif. absoluta	D
	NO	$u_{ISCI\text{II_A}}$	NO	$u_{ISCI\text{II_B}}$	nmol/mol	
c1	393,42	6,98	382,75	6,90	10,67	1,1
c2	239,64	4,28	233,72	4,23	5,92	1,0
c3	108,60	2,03	105,30	1,99	3,31	1,2
c4	471,72	8,35	468,07	8,38	3,64	0,3
c5	291,61	5,19	289,07	5,21	2,54	0,3

Tabla 15.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCI II_A e ISCI II_B , diferencia absoluta entre ambos y valor del estadístico D, para cada concentración de NO 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 NO generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de NO, a partir de los resultados obtenidos es $u_{\text{uniformidad}} = 1,2 \%$.

La tabla 16 muestra los resultados obtenidos por los analizadores ISCIII_A e ISCIII_B, situados al inicio y al final de la línea de distribución, respectivamente, para las concentraciones ensayadas de NO₂ durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	NO ₂	u _{ISCIII_A}	NO ₂	u _{ISCIII_B}	nmol/mol	
c6	210,21	4,05	205,73	4,08	4,47	0,8
c7	107,65	2,13	106,71	2,14	0,94	0,3
c8	156,29	3,01	153,52	3,02	2,77	0,6
c9	31,05	0,89	32,75	0,94	1,70	1,3
c10	59,55	1,31	60,79	1,35	1,24	0,7

Tabla 16.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCIII_A e ISCIII_B, diferencia absoluta entre ambos y valor del estadístico D, para cada concentración de NO₂ 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 NO₂ generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de NO₂, a partir de los resultados obtenidos es u_{uniformidad} = 1,5 %.

5.5.2 Determinación del valor asignado como valor de referencia y de su incertidumbre típica

Se entiende por valor asignado (c_i), el valor atribuido como concentración de referencia a cada una de las concentraciones ensayadas, y que junto con su incertidumbre típica (u_{c_i}) 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 NO o NO₂, según corresponda, durante el ejercicio de intercomparación, en nmol/mol

$X_{i,ISCI\text{II_A}}$ es la concentración medida de NO o NO₂, según corresponda, por el analizador ISCI\text{II_A}, en nmol/mol

$X_{i,ISCI\text{II_B}}$ es la concentración medida de NO o NO₂, según corresponda, por el analizador ISCI\text{II_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.

Las tablas 17 y 18 muestran los valores asignados y la incertidumbre típica asociada a los mismos, para cada concentración generada de NO y de NO₂ respectivamente.

	NO	
	c_i (nmol/mol)	u_{c_i} (nmol/mol)
c1	388,08	6,73
c2	236,68	4,12
c3	106,95	1,91
c4	469,90	8,14
c5	290,34	5,04

Tabla 17.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de NO

	NO ₂	
	c_i (nmol/mol)	u_{c_i} (nmol/mol)
c6	207,97	4,29
c7	107,18	2,23
c8	154,91	3,19
c9	31,90	0,81
c10	60,17	1,32

Tabla 18.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de NO₂

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 iterativo 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, ($|x^* - c_i|$) y la incertidumbre típica de dicha diferencia ($u(x^*-c_i)$) estimada de acuerdo con la ecuación:

$$u_{(x^*-c_i)} = \sqrt{\frac{(1,25 x s^*)^2}{p} + u_{c_i}^2}$$

donde

- s^* es la desviación típica de la media robusta x^*
- p es el número de mediciones realizadas
- u_{c_i} 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^* .

Las tablas 19 y 20, muestran los valores asignados c_i y su incertidumbre típica asociada u_{c_i} , 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 NO y NO₂, respectivamente.

	c_i (nmol/mol)	u_{c_i} (nmol/mol)	x^* (nmol/mol)	s^* (nmol/mol)	u_{x^*} (nmol/mol)	$x^* - c_i$ (nmol/mol)	$u_{x^* - c_i}$ (nmol/mol)	Resultado cumplimiento del criterio	CUMPLIMIENTO
c1	388,08	6,73	384,02	10,70	5,06	4,06	10,25	0,33	VÁLIDO
c2	236,68	4,12	232,72	4,19	1,98	3,96	5,11	0,60	VÁLIDO
c3	106,95	1,91	104,76	1,24	0,58	2,18	2,11	0,77	VÁLIDO
c4	469,90	8,14	461,30	12,96	6,12	8,60	12,39	0,58	VÁLIDO
c5	290,34	5,04	284,78	6,72	3,17	5,56	7,00	0,65	VÁLIDO

Tabla 19.- 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 resultado y cumplimiento del criterio de aceptación del valor asignado para NO

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 NO e incertidumbres típicas de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 17.

	c_i (nmol/mol)	u_{c_i} (nmol/mol)	x^* (nmol/mol)	s^* (nmol/mol)	u_{x^*} (nmol/mol)	$x^* - c_i$ (nmol/mol)	$u_{x^* - c_i}$ (nmol/mol)	Resultado cumplimiento del criterio	CUMPLIMIENTO
c6	207,97	4,29	208,16	5,65	2,67	0,19	4,88	0,03	VALIDO
c7	107,18	2,23	108,85	4,43	2,09	1,67	3,82	0,38	VALIDO
c8	154,91	3,19	155,30	3,26	1,54	0,40	2,81	0,09	VALIDO
c9	31,90	0,81	33,76	2,43	1,15	1,86	2,10	0,83	VALIDO
c10	60,17	1,32	61,68	2,20	1,04	1,51	1,89	0,66	VALIDO

Tabla 20.- 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 resultado y cumplimiento del criterio de aceptación del valor asignado para NO₂

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 NO₂ e incertidumbre típica de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 18.

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 cada gas en el límite superior del rango de la comparación. De acuerdo con la Norma UNE-EN 14211:2013, la desviación típica de repetibilidad permitida en el gas de rango es el 1,5 %.

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:

Para NO: a = 0,006 y b = 1

Para NO₂: a = 0,004 y b = 1

Las tablas 21 y 22 muestran los valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de NO y NO₂ respectivamente. El valor de $\hat{\sigma}$ obtenido se utilizará para la determinación del estadístico de desempeño z' score, pertinente.

	$\hat{\sigma}$ (NO)
c1	3,3
c2	2,4
c3	1,6
c4	3,7
c5	2,7

Tabla 21.- Valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de NO

	$\hat{\sigma} (\text{NO}_2)$
c6	1,7
c7	1,4
c8	1,5
c9	1,1
c10	1,2

Tabla 22.- Valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de NO_2

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:

$$S = x_i - c_i$$

donde c_i 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

6.1.1 Monóxido de nitrógeno

Las tablas 23, 24, 25, 26 y 27 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 NO.

c1	x* = 388,08 nmol/mol	EA nmol/mol)	ER
A_1	374,97	13,11	3,4%
B_1	391,42	-3,34	-0,9%
C_1	379,78	8,30	2,1%
D_1	369,47	18,61	4,8%
E_1	385,82	2,26	0,6%
F_1	393,08	-5,00	-1,3%
G_1	393,43	-5,35	-1,4%

Tabla 23. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de NO (388,08 nmol/mol)

c2	x* = 236,68 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	230,02	6,66	2,8%
B_1	244,97	-8,29	-3,5%
C_1	230,88	5,80	2,5%
D_1	224,68	12,00	5,1%
E_1	232,20	4,48	1,9%
F_1	234,41	2,27	1,0%
G_1	239,63	-2,95	-1,2%

Tabla 24. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de NO (236,68 nmol/mol)



**INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO
DE INTERCOMPARACIÓN DE
MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE
NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)**



c3	x* = 106,95 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	104,98	1,97	1,8%
B_1	119,54	-12,59	-11,8%
C_1	103,95	3,00	2,8%
D_1	101,46	5,49	5,1%
E_1	104,45	2,50	2,3%
F_1	104,62	2,33	2,2%
G_1	107,87	-0,92	-0,9%

Tabla 25. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de NO (106,95 nmol/mol)

c4	x* = 469,90 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	452,19	17,71	3,8%
B_1	473,71	-3,81	-0,8%
C_1	459,64	10,26	2,2%
D_1	442,54	27,36	5,8%
E_1	460,94	8,96	1,9%
F_1	465,62	4,28	0,9%
G_1	474,44	-4,54	-1,0%

Tabla 26. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de NO (469,90 nmol/mol)



c5	x* = 290,34 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	280,57	9,77	3,4%
B_1	297,79	-7,45	-2,6%
C_1	283,00	7,34	2,5%
D_1	273,48	16,86	5,8%
E_1	284,23	6,11	2,1%
F_1	284,92	5,42	1,9%
G_1	292,28	-1,94	-0,7%

Tabla 27. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de NO (290,34 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.

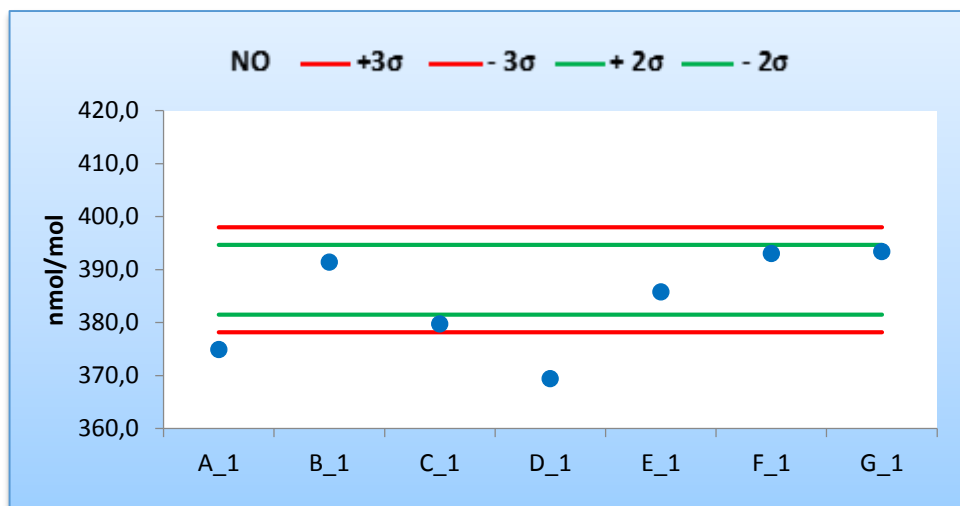


Figura 2 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de NO (388,08 nmol/mol)

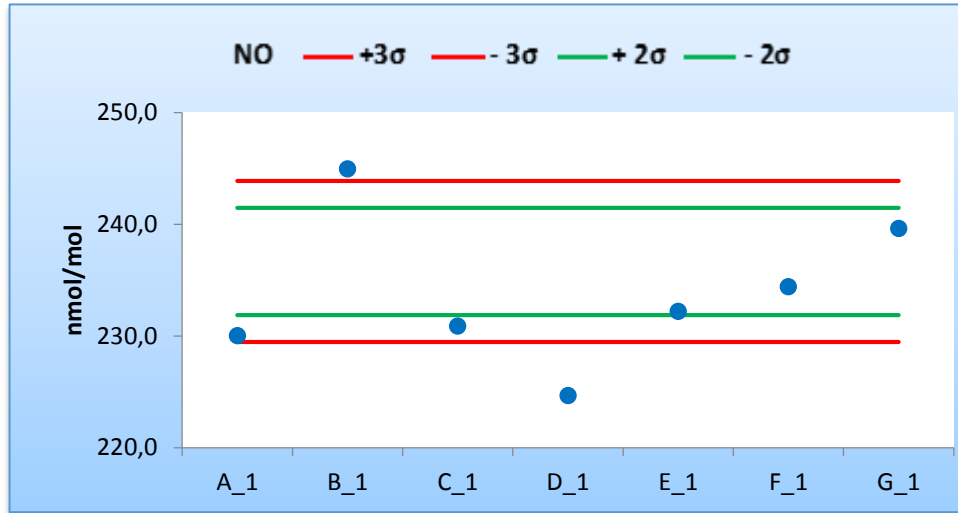


Figura 3 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de NO (236,68 nmol/mol)

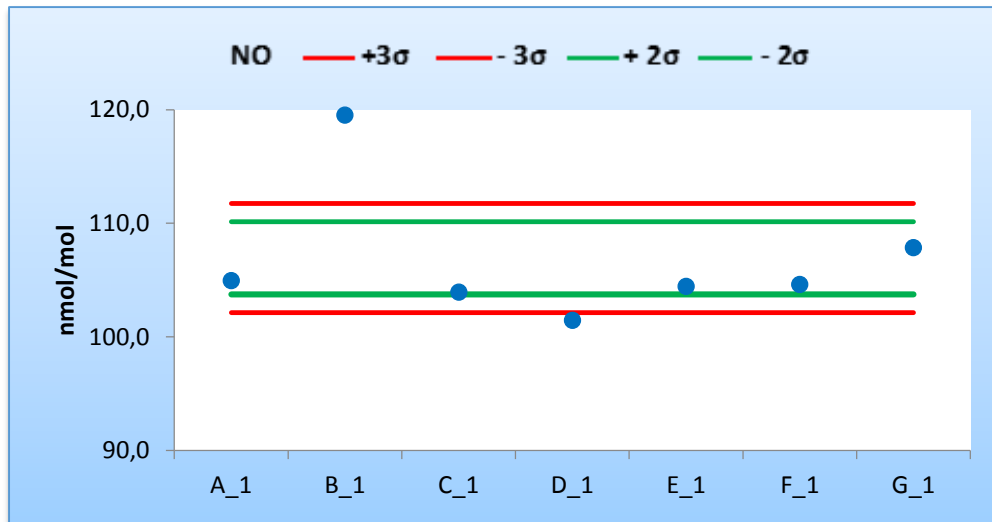


Figura 4 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de NO (106,95 nmol/mol)

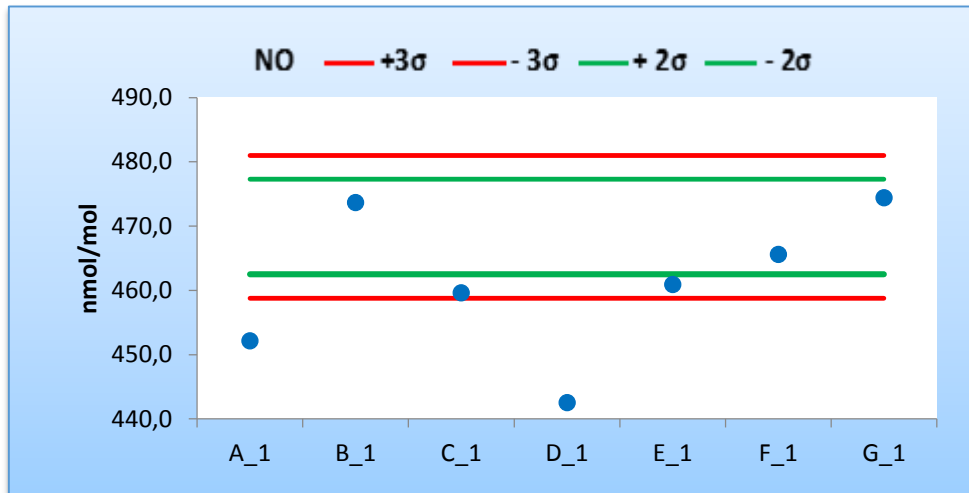


Figura 5 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de NO (469,90 nmol/mol)

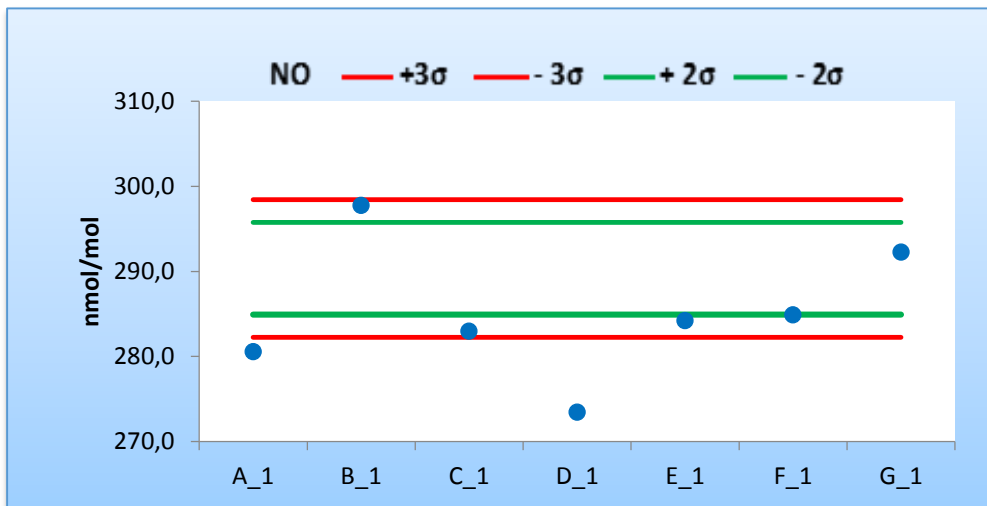


Figura 6 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de NO (290,34 nmol/mol)

La tabla 28, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de NO.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_1	No satisfactorio	Cuestionable	Satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
B_1	Satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable
C_1	Cuestionable	Cuestionable	Satisfactorio	Cuestionable	Cuestionable
D_1	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
E_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable	Cuestionable
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable
G_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 28.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de NO ensayadas

6.1.2 Dióxido de nitrógeno

Las tablas 29, 30, 31, 32 y 33 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 NO₂.

c6	x* = 207,97 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	194,72	13,25	6,4%
B_1	215,81	-7,84	-3,8%
C_1	205,60	2,37	1,1%
D_1	206,91	1,06	0,5%
E_1	206,75	1,22	0,6%
F_1	210,07	-2,10	-1,0%
G_1	220,29	-12,32	-5,9%

Tabla 29. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c6 de NO₂ (207,97 nmol/mol)



**INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO
DE INTERCOMPARACIÓN DE
MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE
NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)**



c7	x* = 107,18 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	99,65	7,53	7,0%
B_1	115,07	-7,89	-7,4%
C_1	108,70	-1,52	-1,4%
D_1	106,15	1,03	1,0%
E_1	107,56	-0,38	-0,4%
F_1	109,01	-1,83	-1,7%
G_1	113,13	-5,95	-5,6%

Tabla 30. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c7 de NO₂ (107,18 nmol/mol)

c8	x* = 154,91 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	145,21	9,70	6,3%
B_1	162,15	-7,24	-4,7%
C_1	154,65	0,26	0,2%
D_1	153,59	1,32	0,8%
E_1	154,49	0,42	0,3%
F_1	156,45	-1,54	-1,0%
G_1	163,98	-9,07	-5,9%

Tabla 31. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c8 de NO₂ (154,91 nmol/mol)



**INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO
DE INTERCOMPARACIÓN DE
MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE
NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)**



c9	x* = 31,90 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	28,32	3,58	11,2%
B_1	39,34	-7,44	-23,3%
C_1	36,28	-4,38	-13,7%
D_1	34,57	-2,67	-8,4%
E_1	32,65	-0,75	-2,4%
F_1	33,21	-1,31	-4,1%
G_1	33,21	-1,31	-4,1%

Tabla 32. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c9 de NO₂ (31,90 nmol/mol)

c10	x* = 60,17 nmol/mol	EA nmol/mol	ER
A_1	54,63	5,54	9,2%
B_1	68,47	-8,30	-13,8%
C_1	63,15	-2,98	-5,0%
D_1	60,46	-0,29	-0,5%
E_1	60,39	-0,22	-0,4%
F_1	61,66	-1,49	-2,5%
G_1	62,78	-2,61	-4,3%

Tabla 33. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c10 de NO₂ (60,17 nmol/mol)

Las figuras 7, 8, 9, 10 y 11 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 de NO₂ ensayadas.

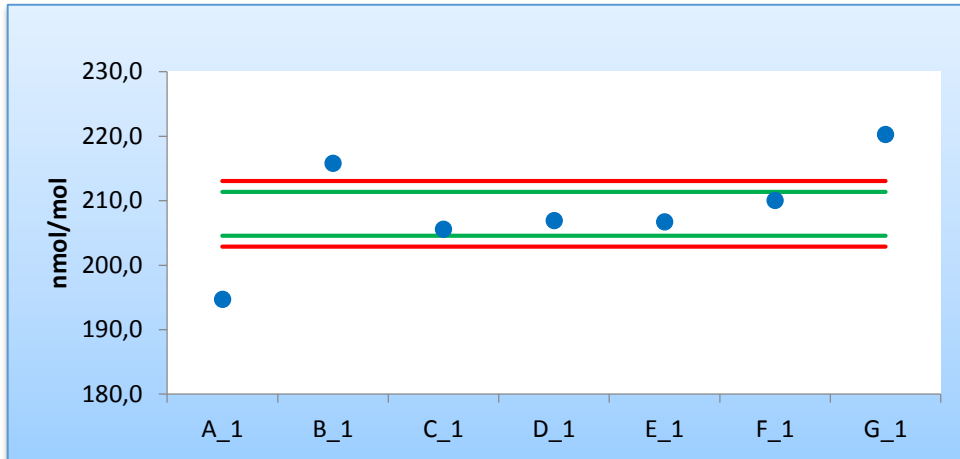


Figura 7 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c6 de NO₂ (207,97 nmol/mol)

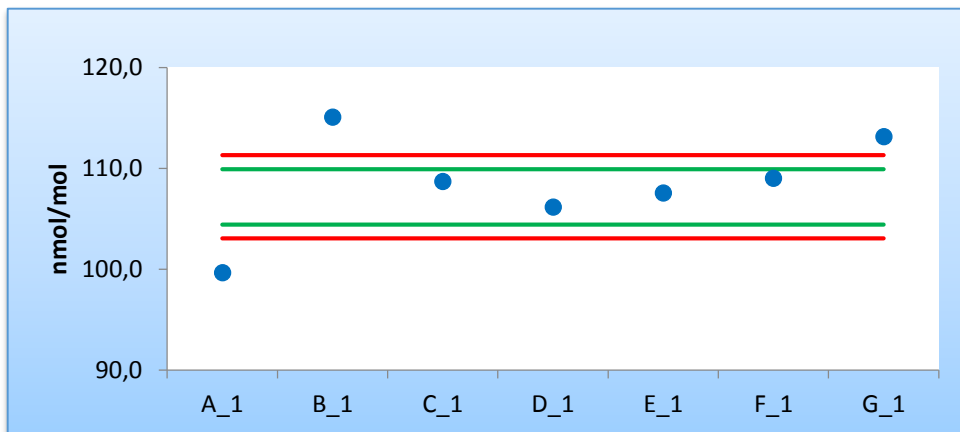


Figura 8 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c7 de NO₂ (107,18 nmol/mol)

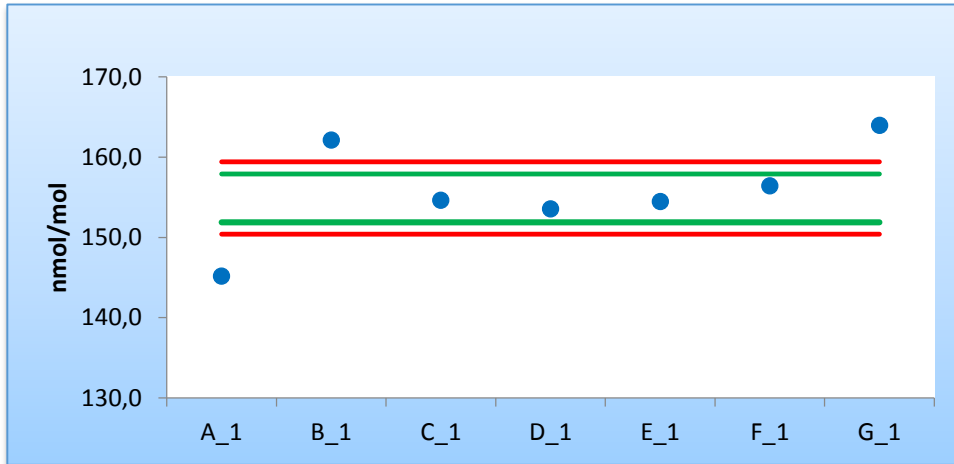


Figura 9 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c8 de NO₂ (154,91 nmol/mol)

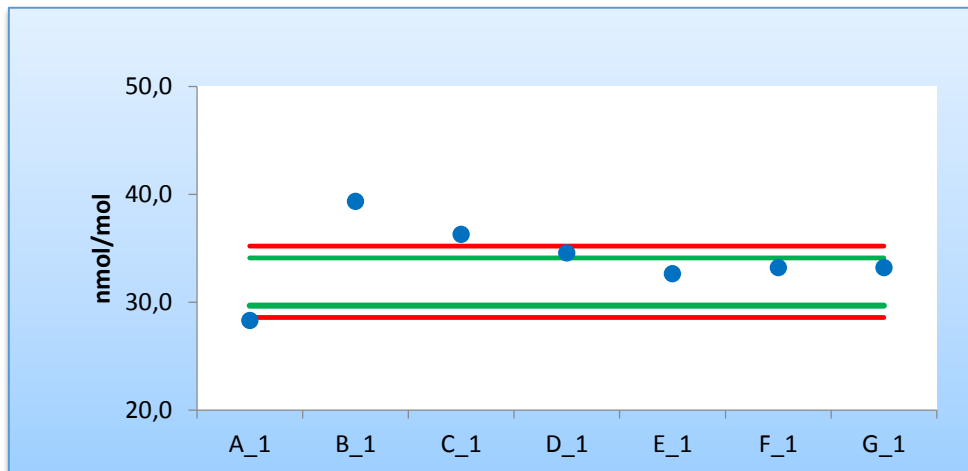


Figura 10 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c9 de NO₂ (31,90 nmol/mol)

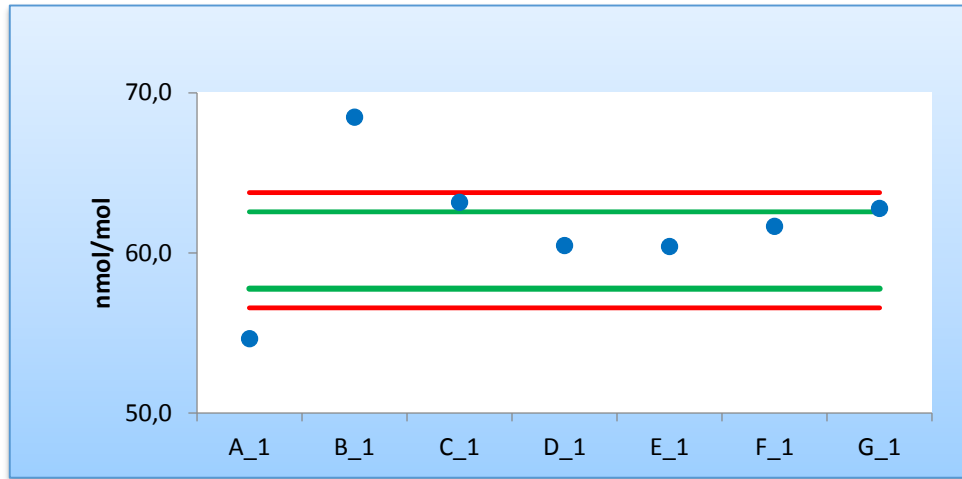


Figura 11 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c10 de NO₂ (60,17 nmol/mol)

La tabla 34, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de NO₂.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_1	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
B_1	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
C_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	Cuestionable
D_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable	Satisfactorio
E_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
G_1	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable

Tabla 34.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de NO₂ 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:

$$z' \text{ score} = \frac{|x_i - c_i|}{\sqrt{\sigma^2 + u_x^2}} = \frac{|x_i - c_i|}{\sqrt{(a \times [C] + b)^2 + u_x^2}}$$

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_{ci} es la incertidumbre típica del valor asignado
- 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

6.2.1 Monóxido de nitrógeno

Los resultados de z' score se muestran en la figura 12, para todas las concentraciones de NO ensayadas y agrupadas por participantes.

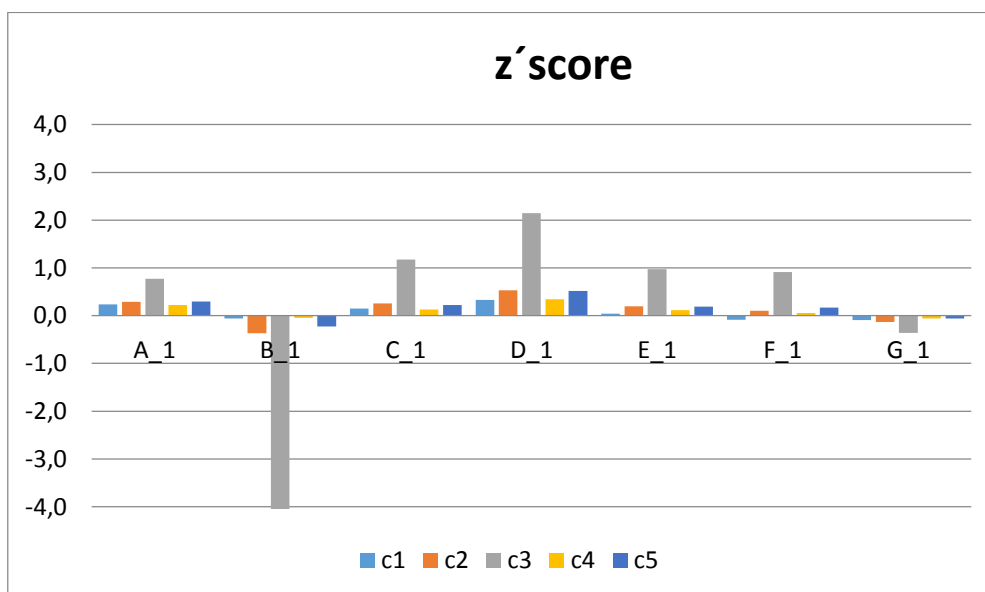


Figura 12 - Resultados de z' score para todos los participantes y todas las concentraciones de NO ensayadas

La tabla 35, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de NO.

	c1	c2	c3	c4	c5
A_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_1	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable	Satisfactorio	Satisfactorio
E_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
G_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 35.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de NO₂.

6.2.2 Dióxido de nitrógeno

Los resultados de z`score se muestran en la figura 13, para todas las concentraciones de NO₂ ensayadas y agrupadas por participantes.

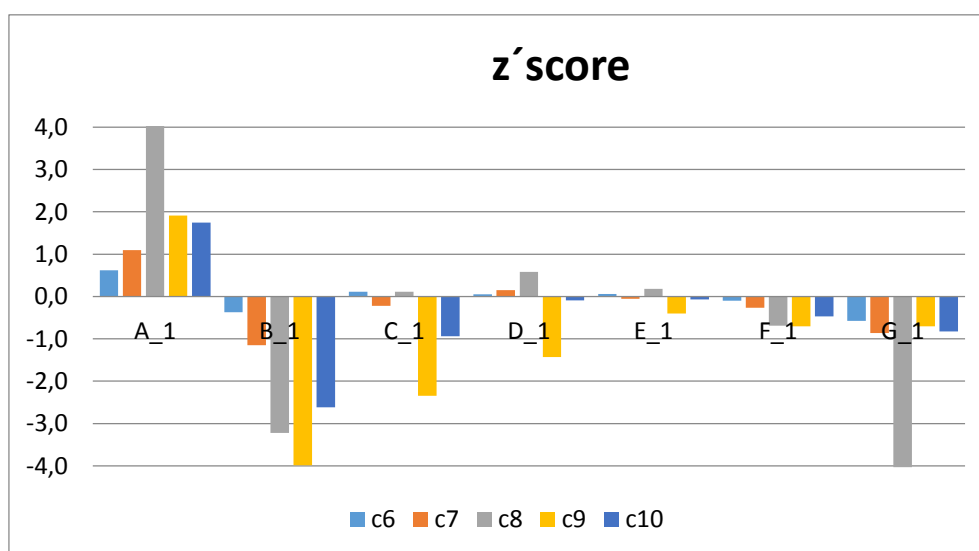


Figura 13 - Resultados de z`score para todos los participantes y todas las concentraciones de NO₂ ensayadas

La tabla 36, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de NO₂.

	c6	c7	c8	c9	c10
A_1	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_1	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	Cuestionable
C_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable	Satisfactorio
D_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
G_1	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 36.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de NO₂

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 ≤ 1,0: resultados satisfactorios

E_n > 1,0: resultados no satisfactorios



6.3.1 Monóxido de nitrógeno

La tabla 37 muestra los resultados de E_n obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

E _n					
	c1	c2	c3	c4	c5
A_1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
B_1	-0,2	-0,8	-2,3	-0,2	-0,6
C_1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
D_1	0,6	0,7	0,5	0,8	0,6
E_1	0,2	0,4	0,4	0,5	0,5
F_1	-0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
G_1	-0,3	-0,3	-0,2	-0,2	-0,2

Tabla 37.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas la concentraciones de NO ensayadas

El participante B_1 obtiene resultados de E_n no satisfactorios para la concentración c3 de NO. El resto de los participantes obtienen valores de $E_n \leq 1,0$ en todos los casos.

En la figura 14, 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).

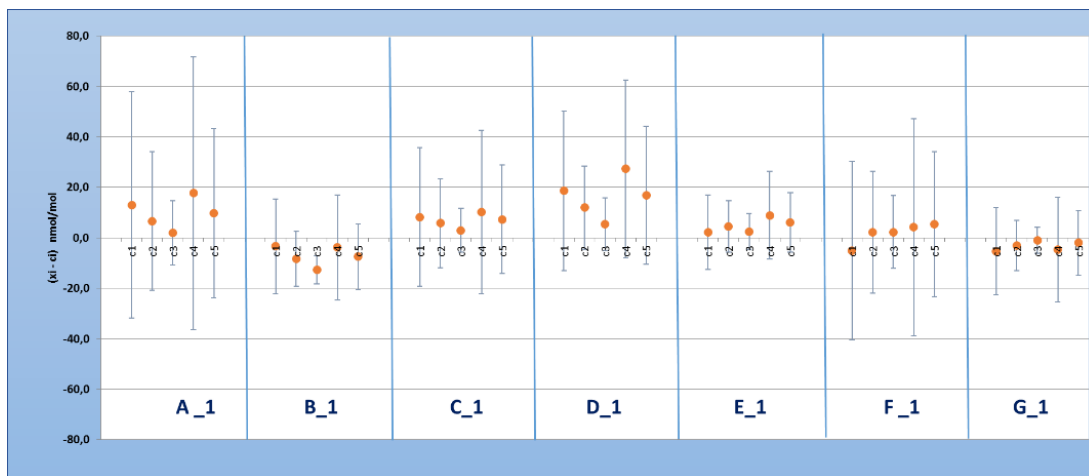


Figura 14.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de NO



6.3.2 Dióxido de nitrógeno

La tabla 38 muestra los resultados de E_n obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

E _n					
	c6	c7	c8	c9	c10
A_1	0,6	0,6	0,5	0,9	0,8
B_1	-0,5	-0,9	-0,6	-1,8	-1,5
C_1	0,1	-0,1	0,0	-0,8	-0,3
D_1	0,0	0,1	0,1	-0,7	-0,1
E_1	---	---	---	---	---
F_1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,3	-0,2
G_1	-1,2	-1,0	-1,1	-0,3	-0,6

Tabla 38.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas la concentraciones de NO_2 ensayadas. (---) No se puede evaluar porque no se ha informado la incertidumbre de la medición

El participante B_1 obtiene resultados de E_n no satisfactorios para las concentraciones c9 y c10 de NO_2 ensayadas. El participante G_1 obtiene resultados de E_n no satisfactorios para las concentraciones c6 y c8 de NO_2 . El resto de los participantes obtienen valores de $E_n \leq 1,0$ en todos los casos.

En la figura 15, 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 que 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).

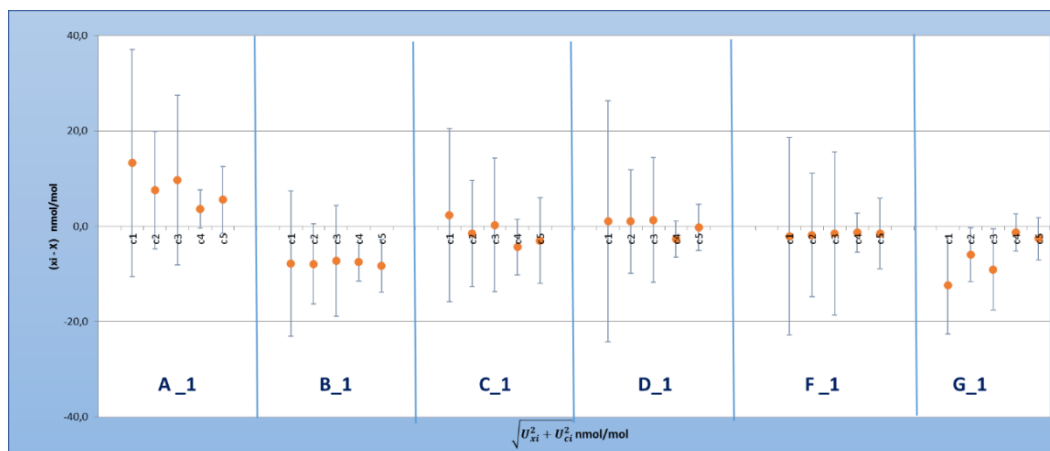


Figura 15.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de NO_2

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 E_n 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:

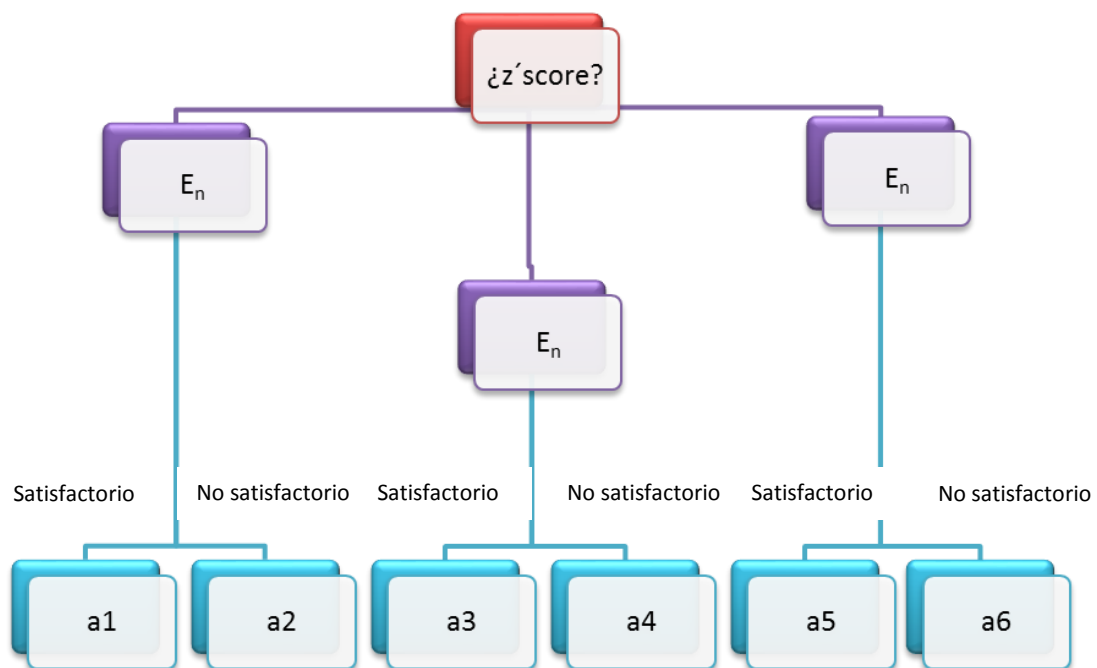


Figura 16.- Diagrama para la evaluación de los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación

6.4.1 Monóxido de nitrógeno

La tabla 39, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de NO ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a6
	c4	a1
	c5	a1
C_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
D_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a3
	c4	a1
	c5	a1
E_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
G_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1

Tabla 39.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para NO

6.4.2 Dióxido de nitrógeno

La tabla 40, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de NO₂ ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_1	c6	a1
	c7	a1
	c8	a5
	c9	a1
	c10	a1
B_1	c6	a1
	c7	a1
	c8	a5
	c9	a6
	c10	a4
C_1	c6	a1
	c7	a1
	c8	a1
	c9	a3
	c10	a1
D_1	c6	a1
	c7	a1
	c8	a1
	c9	a1
	c10	a1
E_1	c6	---
	c7	---
	c8	---
	c9	---
	c10	---
F_1	c6	a1
	c7	a1
	c8	a1
	c9	a1
	c10	a1
G_1	c6	a2
	c7	a1
	c8	a6
	c9	a1
	c10	a1

Tabla 40.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para NO₂
--- No se ha podido evaluar por no haberse informado el valor de U

7 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 41 resume la información aportada por los participantes en relación con la última calibración realizada al analizador empleado en el ejercicio de intercomparación de NO y NO₂.

PARTICIPANTE	Fecha/Lugar de calibración	Rango de calibración / nº de concentraciones ensayadas	Material de referencia empleado	Incertidumbre de calibración
A_1	11/11/2015 ISCIII	NO: 0 nmol/mol - 962 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 2. NO ₂ : 0 nmol/mol - 261 nmol/mol. No informa las concentraciones ensayadas	Véase la tabla 2	24,12 nmol/mol (no indica de que parámetro)
B_1	12/05/2015 No ISCIII	NO: 0 nmol/mol - 500 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 3. NO ₂ : 0 nmol/mol - 500 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 3	No se indica	NO: (0,025x[NO]+0,25) nmol/mol NO ₂ : (0,054x[NO ₂]+0,74) nmol/mol
C_1	01/10/2015 No ISCIII	NO: 0 nmol/mol - 1000 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 4 NO ₂ : No informa sobre calibración de NO ₂	Fabricante: Air Liquide Conc. NO: 30,32 µmol/mol U (k=2): ± 0,25 µmol/mol F. caducidad: 23/04/2018 Certificado: COFRAC	10,77 nmol/mol (no indica de que parámetro)
D_1	05/11/2015 No ISCIII	NO: 0 nmol/mol - 200 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 5. NO ₂ : 0 nmol/mol - 200 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 5	Fabricante: Air Liquide Conc. NO: 20,7 µmol/mol U (k=2): ± 1,035 µmol/mol F. caducidad: 26/04/2016 Certificado: No ENAC	NO: 8,5 nmol/mol NO ₂ : 8,1 nmol/mol
E_1	07/09/2015 No ISCIII	NO: 0 nmol/mol - 475 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 4 NO ₂ : No informa sobre calibración de NO ₂	Véase la tabla 2	3 % (no indica de que parámetro)
F_1	22/10/2015		Fabricante: Praxair	

	No ISCIII	NO: 0 nmol/mol – 475 nmol/mol; nº concentraciones ensayadas: 4 NO ₂ : No informa sobre calibración de NO ₂	Conc. NO: 19,93 µmol/mol U (k =2): ± 0,28 µmol/mol F. caducidad: 02/02/2017 Certificado: ENAC	De 3,5 nmol/mol a 15,24 nmol/mol, según la concentración ensayada
G_1	10/11/2015 ISCIII	NO y NOx: 0 nmol/mol - 962 nmol/mol. nº concentraciones ensayadas: 2 NO ₂ : No informa sobre calibración de NO ₂	Véase la tabla 2	NO: 20,81 nmol/mol para el 80 % del gas de rango NOx: 20,82 nmol/mol para el 80 % del gas de rango

Tabla 41.- 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 NO a la participación en el ejercicio de intercomparación. Sin embargo, sólo los participantes A_1, B_1 y D_1 informan la realización de la calibración de NO₂. Algunos participantes (A_1 y G_1), han realizado la calibración únicamente en dos puntos, y el participante D_1 ha realizado la calibración en un rango más bajo que el rango de concentraciones generado en la intercomparación.

En relación a los materiales de referencia empleados para la calibración de los analizadores, el participante D_1 emplea para la calibración un material de referencia no acreditado. El resto de los participantes emplean materiales de referencia con certificado ENAC o equivalente.

Solo los participantes B_1 y D_1 informan incertidumbre expandida de calibración de NO₂.

La tabla 42 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	Material de referencia empleado
A_1	10/11/2015 ISCIII	807 nmol/mol (no se especifica parámetro)	Véase la tabla 2
B_1	10/11/2015 ISCIII	0 nmol/mol y 200 nmol/mol (no se especifica parámetro)	Véase la tabla 2
C_1	10/11/2015 ISCIII	838 nmol/mol (no se especifica parámetro)	Véase la tabla 2
D_1	10/11/2015 ISCIII	NO: 0 nmol/mol y 200 nmol/mol NO ₂ : 0 nmol/mol y 200 nmol/mol	Véase la tabla 2
E_1	02/11/2015 No ISCIII	0 nmol/mol y 400 nmol/mol (no se especifica parámetro)	Véase la tabla 2
F_1	10/11/2015 ISCIII	0 nmol/mol y 450 nmol/mol (no se especifica parámetro)	Véase la tabla 2

G_1	11/11/2015 ISCIII	NO: 0 nmol/mol y 822,5 nmol/mol NO _x : 0 nmol/mol y 817,8 nmol/mol	Véase la tabla 2
------------	----------------------	--	------------------

Tabla 42.- Información aportada por los participantes en relación con la última verificación realizada al analizador empleado en el ejercicio de intercomparación

Todos los participantes realizaron una verificación de NO, posterior a la calibración indicada en la tabla 40. A excepción del participante D_1, no hay evidencia de que los participantes realicen verificación de NO₂.

Algunos participantes (A_1, E_1 y G_1) utilizan para la verificación del analizador el mismo material de referencia que el empleado para la calibración del mismo. No hay evidencia de que todos los participantes hayan realizado la verificación del gas cero y de un valor de gas de rango.

Finalmente, la tabla 43 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_1	X	X	X	X	X	Impureza de aire cero y gas patrón
B_1	X	X	X	---	---	Eficiencia del convertidor
C_1	X	X	X	X	X	---
D_1	X	X	X	X	X	---
E_1	X	X	X	X	X	---
F_1	X	X	X	X	X	Eficiencia del convertidor
G_1	X	X	X	X	X	---

Tabla 43.- Información aportada por los participantes en relación con los componentes de incertidumbre considerados en la estimación de la incertidumbre de medida de NO y NO₂

En la estimación de la incertidumbre de medida, ninguno de los participantes considera la incertidumbre del criterio de aceptación del control de calidad. Únicamente los participantes B_1 y F_1 consideran la incertidumbre de la eficiencia del convertidor como un componente de la incertidumbre de medida de NO₂. El participante E_1 no informa la incertidumbre de medida de NO₂, e informa la misma incertidumbre expandida en las diferentes concentraciones de NO.

8 CONCLUSIONES

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO, se concluye que:



- Únicamente el participante G_1 obtiene resultados satisfactorios de sesgo. Los participantes C_1, E_1 y F_1 obtienen resultados cuestionables para algunas de las concentraciones ensayadas. El participante D_1 obtiene resultados no satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones ensayadas y los participantes A_1 y B_1 obtienen resultados no satisfactorios de sesgo para algunas de las concentraciones ensayadas.
- Todos los participantes obtienen resultados de z'score satisfactorio, a excepción de los participantes B_1 y D_1 que obtienen un z'score no satisfactorio y cuestionable, respectivamente, para la concentración c3.
- Todos los participantes obtienen valores de $E_n \leq 1,0$, a excepción del participante B_1 que obtiene un resultado de E_n no satisfactorio para la concentración c3 de NO.

De acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO a partir de los estadísticos z'score y E_n , se concluye que:

- Los participantes A_1, C_1, E_1, F_1 y G_1 obtienen para NO, 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.
- El participante D_1 obtiene calificación a3 para la concentración c3, lo que podría indicar que la incertidumbre informada puede estar sobreestimada.
- Finalmente el participante B_1 obtiene calificación a6 para la concentración c3, ya que su resultado no es compatible con el valor asignado para dicha concentración.

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO₂, se concluye que:

- Únicamente los participantes E_1 y F_1 obtienen resultados satisfactorios de sesgo. El participante D_1 obtiene un resultado cuestionable para la concentración c4. Los participantes A_1 y B_1 obtienen resultados no satisfactorios para todas las concentraciones ensayadas. Los participantes C_1 y G_1 obtienen resultados no satisfactorios de sesgo para algunas de las concentraciones ensayadas.
- Todos los participantes obtienen resultados de z'score satisfactorio, a excepción de los participantes A_1, B_1 y G_1 que obtienen valores de z'score no satisfactorio en algunas de las concentraciones de NO₂ ensayadas. El participante B_1 además obtiene un z'score cuestionable para la concentración c10, y el participante C_1 obtiene un z'score cuestionable para la concentración c9.
- Todos los participantes obtienen valores de $E_n < 1,0$, excepto los participantes B_1 y G_1 que obtienen resultados de E_n no satisfactorios para las algunas concentraciones de NO₂. No se ha podido realizar la evaluación del estadístico E_n para el participante E_1, ya que éste no ha informado del valor de la incertidumbre de medición.



 <p>MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p>INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)</p>	
---	--	---

De acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO₂ a partir de los estadísticos z score y E_n , se concluye que:

- Los participantes D_1 y F_1 obtienen para NO₂, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en una 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.
- El participante G_1 obtienen la calificación a2 para la concentración c6, lo que indica que el valor de la incertidumbre informada podría estar subestimado.
- El participante C_1 obtiene calificación a3 para la concentración c9.
- El participante B_1 obtiene calificación a4 para la concentración c10, ya que la incertidumbre informada podría estar sobreestimada.
- Los participantes A_1 y B_1 obtienen calificación a5 para la concentración c8, lo que indica que la incertidumbre informada podría estar sobreestimada.
- Finalmente los participantes B_1 y G_1 obtienen calificación a6 para las concentraciones c9 y c8 respectivamente, lo que indica que el resultado no es compatible con el valor asignado para dicha concentración.

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 de NO, si bien en algunos casos, la calibración se ha realizado con un número escaso de concentraciones.
- Únicamente tres participantes (A_1, B_1 y D_1) informan la realización de una calibración de NO₂.
- El participante D_1 emplea para la calibración un material de referencia no acreditado.
- Todos los participantes informan su incertidumbre expandida de calibración, si bien excepto para los participantes B_1, D_1 y G_1, no hay evidencia de a que parámetro aplica dicha incertidumbre. Los participantes B_1 y D_1 informan incertidumbre de calibración de NO y NO₂, mientras que el participante G_1 informa incertidumbre expandida de calibración de NO y NO_x.
- Todos los participantes realizaron una verificación posterior a la calibración, si bien a excepción de los participantes D_1 y G_1 no se especifica de qué parámetro. Solo el participante D_1 informa la realización de una verificación de NO₂.
- Algunos participantes, utilizan para la verificación del analizador el mismo material de referencia que el empleado para la calibración del mismo, lo que no es adecuado.
- Todos los participantes han realizado la verificación de gas cero y de gas de rango, a excepción de los participantes A_1 y C_1 que no informan la verificación de gas cero.
- En relación con la estimación de la incertidumbre de medida, ninguno de los participantes ha considerado la incertidumbre del control de calidad. El participante B_1 no ha tenido en cuenta otros componentes importantes, como la incertidumbre típica de deriva y de promedio. Únicamente los

 <p>MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p>INFORME FINAL DEL SEGUNDO EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITRÓGENO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO. GRUPO 1. (2015)</p>	
---	--	---

participantes B_1 y F_1 han considerado la incertidumbre típica debida a la eficiencia del convertidor para la estimación de la incertidumbre de medida de NO₂. El participante E_1 no informa la incertidumbre expandida de medida para el NO₂.

9 RECOMENDACIONES

- Revisar, en aquellos casos en los que resulte procedente, la metodología y las actividades de control de calidad con el objetivo de obtener resultados satisfactorios en los diferentes parámetros de evaluación del desempeño.
- Realizar las actividades de calibración y control de calidad pertinentes para el NO₂.
- Utilizar materiales de referencia certificados para la calibración de los analizadores.
- Verificar los analizadores con materiales de referencia distintos a los utilizados en la calibración, y llevando a cabo también la verificación del gas cero.
- Revisar la estimación de la incertidumbre y las contribuciones a la misma para la medida de NO.
- Realizar la estimación de la incertidumbre de medida de NO₂.

10 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: 03/05/2016