



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

**INFORME FINAL EI 02/2019(G2)  
DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE  
MONÓXIDO DE NITROGENO Y DE DIÓXIDO DE  
NITROGENO DEL PROGRAMA DE EJERCICIOS DE  
INTERCOMPARACIÓN“IN SITU” DE GASES  
ATMOSFÉRICOS (2018)**

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></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, modificado por Real Decreto 39/2017, de 27 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 2018 el III ejercicio de intercomparación “in situ” de NO y de NO<sub>2</sub>.

## 2 ANTECEDENTES

Con fecha 29 de enero de 2011 se publicó el RD 102/2011, de 28 de enero, modificado por Real Decreto 39/2017, de 27 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:

III. Garantía de calidad de la evaluación de la calidad del aire ambiente: Verificación de los datos. 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 artículo 3.3.a) deberán:

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

a) Garantizar la trazabilidad de todas las mediciones efectuadas en relación con la evaluación de la calidad del aire ambiente en virtud de los artículos 6, 8 y 10, de conformidad con los requisitos establecidos en la norma armonizada aplicable a los laboratorios de ensayo y calibración, es decir, la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025: «Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración».

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 SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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 a la legislación vigente 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 marzo de 2018, el ISCIII informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el segundo semestre de 2018 de un ejercicio de intercomparación “in situ” de NO y NO<sub>2</sub>, 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 20 redes.

El ejercicio fue programado en tres fechas distintas con 6 participantes en los grupos 1 y 2, y 8 participantes en el grupo 3:

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

Grupo 1: del 22 al 23 de noviembre de 2018

Grupo 2: del 26 al 27 de noviembre de 2018

Grupo 3: del 28 al 29 de noviembre de 2018

En el mes de julio, 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”;

En el mes de octubre, el ISCIII remitió por correo electrónico la siguiente información:

- Listado de participantes, distribución y fechas.

Finalmente, confirmaron su asistencia al ejercicio de intercomparación de NO y NO<sub>2</sub> en las fechas correspondientes al grupo 1, los siguientes participantes:

- Castilla La Mancha
- Cantabria
- Comunidad de Madrid
- Ayto. Zaragoza
- LARCA 1
- LARCA 2



El personal participante del ISCIII, fue:

D. José Miguel de Miguel Gómez

D.ª María de los Desamparados Soriano Rodriguez

D.ª Patricia Abad Valle

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 NO<sub>2</sub> de 2018.

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

### 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 26/11/2018:

08:30 h a 11:00 h: Llegada de los participantes, instalación de los equipos en los distintos puestos de trabajo.

11:00 h a 13:30 h: Comprobación del estado de los analizadores (verificación/calibración y/o diagnósticos y mantenimientos que cada participante considere pertinente).

13:30 h a 14:30 h: Comida en la cafetería del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII).

15:00 h a 24:00 h: Inicio de la intercomparación. Generación de las mezclas de gas de intercomparación y medición por parte de los participantes.

➤ Día 27/11/2018:

00:00 h a 08:00 h: Generación de las últimas mezclas de gas. Finalización de la intercomparación.

08:00 h a 11:30 h: Recogida de datos, comprobación del estado de los analizadores si procede y desinstalación de los equipos.

#### 3.2 EQUIPOS Y MATERIAL NECESARIO

Cada participante aportó el equipo (analizador, material de referencia, aire cero y sistema de adquisición de datos), que consideraron necesario para la comprobación “in situ” del estado de su analizador de NOx (verificación/calibración previa al ensayo), la realización de las mediciones y la adquisición de datos del gas de ensayo.

Las tabla 1 muestra los analizadores aportados por cada participante para la realización del ejercicio de intercomparación en el ISCIII:

ANALIZADORES NO <sub>x</sub>
MARCA/MODELO
Teledyne API T200
Thermo 42i
Teledyne API T200
Teledyne API T200
Horiba Apna-370
Teledyne API T200

Tabla 1 – Analizadores de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno aportados por los distintos participantes

### 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 y NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub>, además se utilizó el generador de O<sub>3</sub> del mismo banco de dilución. El ISCIII, a su vez, midió las concentraciones generadas mediante la utilización de dos analizadores de NO<sub>x</sub>, 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 NO<sub>x</sub> son los que se describen a continuación:

- Sistema de dilución dotado de dos controladores de caudal másico y un generador de O<sub>3</sub>, marca MCZ, código interno ZA-JÑ-01;
- Analizador de NO<sub>x</sub>, marca THERMO ENVIRONMENTAL 42i código interno ZA-AN-40.
- Analizador de NO<sub>x</sub>, marca API/M200E 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 <sub>2</sub> :	Fabricante:	Carbueros Metálicos.
	Concentración:	80,295 nmol/mol
	Incertidumbre:	± 0,803 nmol/mol
	Fecha de caducidad:	04/01/2019
	Certificado:	8199/17 (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 y NO<sub>2</sub> (c1, c2, c3, c4 y c5), con una concentración teórica máxima de 265 nmol/mol de NO y de 152 nmol/mol de NO<sub>2</sub>.

El gas cero se generó durante una hora y media, desechándose la primera hora y tomando como resultado de la comparación el promedio de 30 min de la siguiente media hora. El resto de las concentraciones se generaron durante un periodo de tiempo de 1h y 30 min. La primera media hora se desechó al considerarse periodo de estabilización y de la siguiente hora se realizaron tres medidas de cada concentración (tomadas como promedios de 20 min), excepto la primera concentración de NO que se generó durante 2 horas, desechándose la primera hora.

La figura 1 muestra la secuencia de concentraciones generadas para el ejercicio de intercomparación:



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)

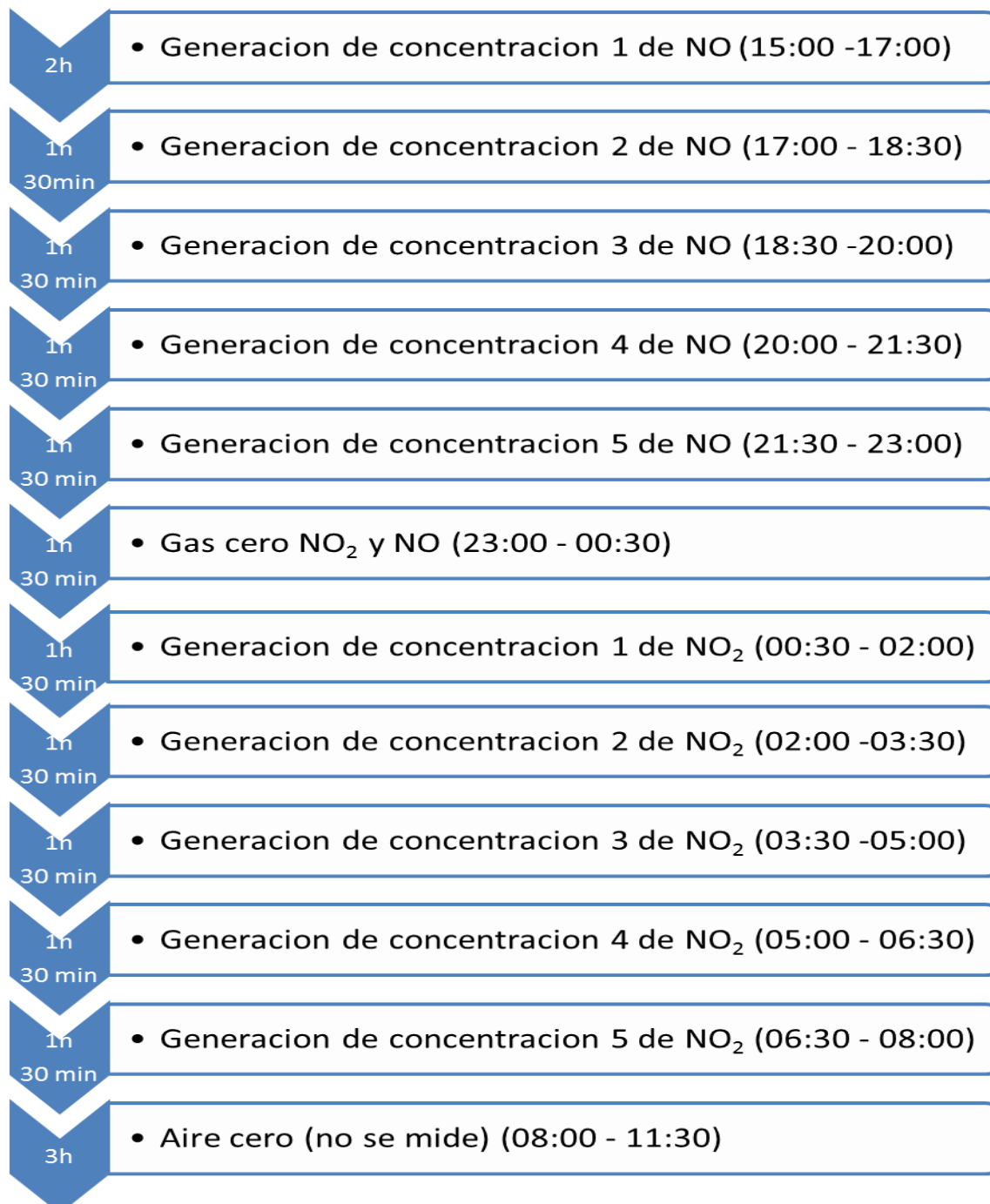


Figura 1: Cronograma de la generación de concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>





MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



### 4 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LOS PARTICIPANTES

#### 4.1 Monóxido de nitrógeno

Las tablas 2, 3, 4, 5, 6 y 7 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_2	0,27
B_2	0,08
C_2	-0,03
D_2	1,08
E_2	0,03
F_2	0,97

Tabla 2. - Resultados de la concentración c0 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c1	U (k=2)
A_2	212,37	6,72
B_2	208,33	12,44
C_2	206,11	12,28
D_2	224,49	13,29
E_2	209,61	5,14
F_2	208,46	18,44

Tabla 3. - Resultados de la concentración c1 de NO informada por los distintos participantes.



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

**INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE  
INTERCOMPARACIÓN DE  
MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE  
NITROGENO. GRUPO 2. (2018)**



PARTICIPANTE	c2	U (k=2)
A_2	114,42	6,72
B_2	112,35	6,85
C_2	112,16	6,75
D_2	122,33	7,24
E_2	113,61	3,00
F_2	112,90	10,26

Tabla 4. - Resultados de la concentración c2 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c3	U (k=2)
A_2	146,57	6,72
B_2	144,07	8,68
C_2	143,52	8,59
D_2	155,71	9,22
E_2	146,01	3,66
F_2	144,49	13,01

Tabla 5. - Resultados de la concentración c3 de NO informada por los distintos participantes.



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



PARTICIPANTE	c4	U (k=2)
A_2	65,53	2,40
B_2	64,68	4,08
C_2	64,93	3,97
D_2	70,86	4,19
E_2	65,61	2,20
F_2	62,32	6,56

Tabla 6. - Resultados de la concentración c4 de NO informada por los distintos participantes.

PARTICIPANTE	c5	U (K=2)
A_2	256,75	17,09
B_2	258,53	11,99
C_2	258,00	7,70
D_2	251,89	4,72
E_2	250,00	15,00
F_2	254,26	9,34

Tabla 7. - Resultados de la concentración c5 de NO informada por los distintos participantes.

### 4.2 Dióxido de nitrógeno

Las tablas 8, 9, 10, 11, 12 y 13 muestran los resultados obtenidos por cada participante para cada una de las concentraciones (c0, c1, c2, c3, c4 y c50) generadas durante el ejercicio de intercomparación para NO<sub>2</sub>.



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



PARTICIPANTE	c0
A_2	0,19
B_2	-0,21
C_2	-0,02
D_2	1,09
E_2	0,24
F_2	-1,07

Tabla 8. - Resultados de la concentración c0 de NO<sub>2</sub> informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C1	U (k=2)
A_2	107,64	9,00
B_2	83,63	5,30
C_2	102,42	6,22
D_2	113,09	7,17
E_2	104,95	5,66
F_2	101,32	9,48

Tabla 9. - Resultados de la concentración c1 de NO<sub>2</sub> informada por los distintos participantes



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



PARTICIPANTE	C2	U (k=2)
A_2	55,55	6,34
B_2	39,07	2,83
C_2	50,93	3,24
D_2	56,07	3,62
E_2	52,92	3,64
F_2	50,58	5,13

Tabla 10. - Resultados de la concentración c2 de NO<sub>2</sub> informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C3	U (k=2)
A_2	179,97	8,94
B_2	147,19	8,89
C_2	175,56	10,49
D_2	193,54	11,36
E_2	180,02	8,89
F_2	173,21	15,48

Tabla 11. - Resultados de la concentración c3 de NO<sub>2</sub> informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C4	U (k=2)
A_2	82,51	6,32
B_2	62,06	4,12
C_2	77,76	4,80
D_2	85,35	5,02
E_2	80,45	4,59
F_2	76,92	7,32

Tabla 12. - Resultados de la concentración c4 de NO<sub>2</sub> informada por los distintos participantes



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



PARTICIPANTE	C5	U (k =2)
A_2	155,51	8,94
B_2	125,69	7,66
C_2	151,09	9,06
D_2	166,61	10,27
E_2	155,52	7,75
F_2	148,92	13,35

Tabla 13. - Resultados de la concentración c5 de NO<sub>2</sub> informada por los distintos participantes

## 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 NO<sub>2</sub>, 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 (analizador ISCIII\_A) y al final (analizador 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 (analizador 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.

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

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;

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

$u_{ISCIII\_B}$  es la incertidumbre típica estimada para la concentración de gas medida por el analizador ISCIII\_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 ISCIII\_A y ISCIII\_B son equivalentes y se ha producido una distribución uniforme de la mezcla;

$D > 2$  las concentraciones medidas por los analizadores ISCIII\_A y ISCIII\_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 14 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 NO durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	NO	u <sub>ISCIII_A</sub>	NO	u <sub>ISCIII_B</sub>	nmol/mol	
c1	214,00	5,02	211,33	4,96	2,67	0,4
c2	116,55	2,80	115,09	2,77	1,46	0,4
c3	149,30	3,54	147,08	3,50	2,22	0,4
c4	67,41	1,72	66,08	1,70	1,33	0,6
c5	263,34	6,15	260,94	6,11	2,40	0,3

Tabla 14.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCIII\_A e ISCIII\_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  $u_{\text{uniformidad}} = 0,8 \%$ .

La tabla 15 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 NO<sub>2</sub> durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	NO <sub>2</sub>	u <sub>ISCIII_A</sub>	NO <sub>2</sub>	u <sub>ISCIII_B</sub>	nmol/mol	
c1	107,19	4,42	101,85	4,52	5,34	0,8
c2	53,82	2,31	51,96	2,40	1,86	0,6
c3	182,78	7,47	173,85	7,60	8,93	0,8
c4	81,30	3,39	77,65	3,47	3,65	0,8
c5	157,43	6,44	147,58	6,47	9,85	1,1

Tabla 15.- Resultados obtenidos por los analizadores ISCIII\_A e ISCIII\_B, diferencia absoluta entre ambos y valor del estadístico D, para cada concentración de NO<sub>2</sub> generada



 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

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<sub>2</sub> generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de NO<sub>2</sub>, a partir de los resultados obtenidos es  $u_{\text{uniformidad}} = 2,8 \%$ .

### 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:

$$c_i = \frac{X_{i,\text{ISCIII}_A} + X_{i,\text{ISCIII}_B}}{2}$$

donde

$c_i$  es el valor asignado para cada concentración ensayada de NO o NO<sub>2</sub>, según corresponda, durante el ejercicio de intercomparación, en nmol/mol.

$X_{i,\text{ISCIII}_A}$  es la concentración medida de NO o NO<sub>2</sub>, según corresponda, por el analizador ISCIII\_A, en nmol/mol.

$X_{i,\text{ISCIII}_B}$  es la concentración medida de NO o NO<sub>2</sub>, según corresponda, por el analizador ISCIII\_B, en nmol/mol.



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



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 16 y 17 muestran los valores asignados y la incertidumbre típica asociada a los mismos, para cada concentración generada de NO y NO<sub>2</sub> respectivamente.

	NO	
	c <sub>i</sub> (nmol/mol)	u <sub>ci</sub> (nmol/mol)
c1	212,66	3,92
c2	115,82	2,18
c3	148,19	2,76
c4	66,75	1,32
c5	262,14	4,82

Tabla 16.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de NO

	NO <sub>2</sub>	
	c <sub>i</sub> (nmol/mol)	u <sub>ci</sub> (nmol/mol)
c1	104,52	4,31
c2	52,89	2,23
c3	178,32	7,30
c4	79,47	3,29
c5	152,50	6,25

Tabla 17.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de NO<sub>2</sub>



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



### 5.5.3 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 reiterativo 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:



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

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 18 y 19, 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 NO<sub>2</sub>, respectivamente.

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
--	--	---

	$c_i$ (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)	CUMPLIMIENTO $x^* - c_i < 2 * u_{x^* - c_i}$
c1	212,66	3,92	209,66	2,99	1,53	3,00	4,47	CORRECTO
c2	115,82	2,18	113,49	1,46	0,74	2,33	2,42	CORRECTO
c3	148,19	2,76	145,45	1,95	1,00	2,74	3,10	CORRECTO
c4	66,75	1,32	65,20	0,84	0,43	1,55	1,46	CORRECTO
c5	262,14	4,82	257,52	4,41	2,25	4,62	5,78	CORRECTO

Tabla 18.- 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 16.

	$c_i$ (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)	CUMPLIMIENTO $x^* - c_i < 2 * u_{x^* - c_i}$
c1	104,52	4,31	103,95	5,62	2,87	0,57	5,92	CORRECTO
c2	52,89	2,23	52,07	4,07	2,08	0,82	3,69	CORRECTO
c3	178,32	7,30	177,38	6,20	3,16	0,94	8,56	CORRECTO
c4	79,47	3,29	79,31	5,00	2,55	0,16	4,88	CORRECTO
c5	152,50	6,25	152,94	6,02	3,07	0,44	7,61	CORRECTO

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<sub>2</sub>

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  $\text{NO}_2$  e incertidumbre típica de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 17.

#### 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 máximo que permite la norma de impureza para el aire cero y la incertidumbre máxima que permite la norma para la calibración de gases en el punto de calibración (75 % del rango establecido en el protocolo de intercomparación), es decir, una incertidumbre máxima expandida del 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  $\text{NO}$ : a = 0,022 y b = 1

Para  $\text{NO}_2$ : a = 0,020 y b = 1

Las tablas 20 y 21 muestran los valores de  $\hat{\sigma}$  obtenidos para cada concentración de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  respectivamente. El valor de  $\hat{\sigma}$  obtenido se utilizará para la determinación del estadístico de desempeño z-score, pertinente.



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



	$\hat{\sigma}(\text{NO})$
c1	5,7
c2	3,6
c3	4,3
c4	2,5
c5	6,9

Tabla 20.- Valores de  $\hat{\sigma}$  obtenidos  
para cada concentración de NO

	$\hat{\sigma}(\text{NO}_2)$
c1	3,1
c2	2,0
c3	4,5
c4	2,6
c5	4,0

Tabla 21.- Valores de  $\hat{\sigma}$  obtenidos  
para cada concentración de NO<sub>2</sub>

## 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:

### 6.1.1 Monóxido de nitrógeno

Las tablas 22, 23, 24, 25 y 26 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.

Participante	$c_1 = 212,66$	S	ER
A_2	212,37	0,29	0,1%
B_2	208,33	4,33	2,0%
C_2	206,11	6,55	3,1%
D_2	224,49	-11,83	-5,6%
E_2	209,61	3,05	1,4%
F_2	208,46	4,20	2,0%

Tabla 22. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración  $c_1$  de NO

Participante	$c_2 = 115,82$	S	ER
A_2	114,42	1,40	1,2%
B_2	112,35	3,47	3,0%
C_2	112,16	3,66	3,2%
D_2	122,33	-6,51	-5,6%
E_2	113,61	2,21	1,9%
F_2	112,90	2,92	2,5%

Tabla 23. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración  $c_2$  de NO



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE  
INTERCOMPARACIÓN DE  
MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE  
NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



Participante	c3 = 148,19	S	ER
A_2	146,57	1,62	1,1%
B_2	144,07	4,12	2,8%
C_2	143,52	4,67	3,2%
D_2	155,71	-7,52	-5,1%
E_2	146,01	2,18	1,5%
F_2	144,49	3,70	2,5%

Tabla 24. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de NO

Participante	44= 66,70	S	ER
A_2	65,53	1,22	1,8%
B_2	64,68	2,02	3,1%
C_2	64,93	1,82	2,7%
D_2	70,86	-4,11	-6,2%
E_2	65,61	1,14	1,7%
F_2	62,32	4,43	6,6%

Tabla 25. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de NO





MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE  
INTERCOMPARACIÓN DE  
MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE  
NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



Participante	c5 = 262,14	S	ER
A_2	259,74	2,40	0,9%
B_2	254,37	7,77	3,0%
C_2	253,07	9,07	3,5%
D_2	273,65	-11,51	-4,4%
E_2	259,28	2,86	1,1%
F_2	255,36	6,78	2,6%

Tabla 26. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de NO

### 6.1.2 Dióxido de nitrógeno

Las tablas 27, 28, 29, 30 y 31 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<sub>2</sub>.

Participante	c1 = 104,52	S	ER
A_2	107,64	-3,12	-3,0%
B_2	83,63	20,89	20,0%
C_2	102,42	2,10	2,0%
D_2	113,09	-8,57	-8,2%
E_2	104,95	-0,43	-0,4%
F_2	101,32	3,20	3,1%

Tabla 27. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de NO<sub>2</sub>



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE  
INTERCOMPARACIÓN DE  
MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE  
NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



Participante	c2 = 52,89	S	ER
A_2	55,55	-2,66	-5,0%
B_2	39,07	13,82	26,1%
C_2	50,93	1,96	3,7%
D_2	56,07	-3,18	-6,0%
E_2	52,92	-0,03	-0,1%
F_2	50,58	2,31	4,4%

Tabla 28. – Sesgo y error relativo de los participantes  
para la concentración c2 de NO<sub>2</sub>

Participante	c3 = 178,32	S	ER
A_2	179,97	-1,65	-0,9%
B_2	147,19	31,13	17,5%
C_2	175,56	2,76	1,5%
D_2	193,54	-15,22	-8,5%
E_2	180,02	-1,70	-1,0%
F_2	173,21	5,11	2,9%

Tabla 29. – Sesgo y error relativo de los participantes  
para la concentración c3 de NO<sub>2</sub>



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

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

INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE  
INTERCOMPARACIÓN DE  
MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE  
NITROGENO. GRUPO 2. (2018)



Participante	c4 = 79,50	S	ER
A_2	82,51	-3,04	-3,8%
B_2	62,06	17,41	21,9%
C_2	77,76	1,71	2,2%
D_2	85,35	-5,85	-7,4%
E_2	80,45	-0,95	-1,2%
F_2	76,92	2,58	3,2%

Tabla 30. – Sesgo y error relativo de los participantes  
para la concentración c4 de NO<sub>2</sub>

Participante	c5 = 152,50	S	ER
A_2	155,51	-3,01	-2,0%
B_2	125,69	26,81	17,6%
C_2	151,09	1,41	0,9%
D_2	166,61	-14,11	-9,2%
E_2	155,52	-3,02	-2,0%
F_2	148,92	3,58	2,4%

Tabla 31. – Sesgo y error relativo de los participantes  
para la concentración c5 de NO<sub>2</sub>

## 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:

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

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  $u_{c_i}$  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 2, para todas las concentraciones de NO ensayadas y agrupadas por participantes.



MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES  
Laboratorio Nacional de Referencia  
(RD 102/2011 de 28 de enero)

## INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)

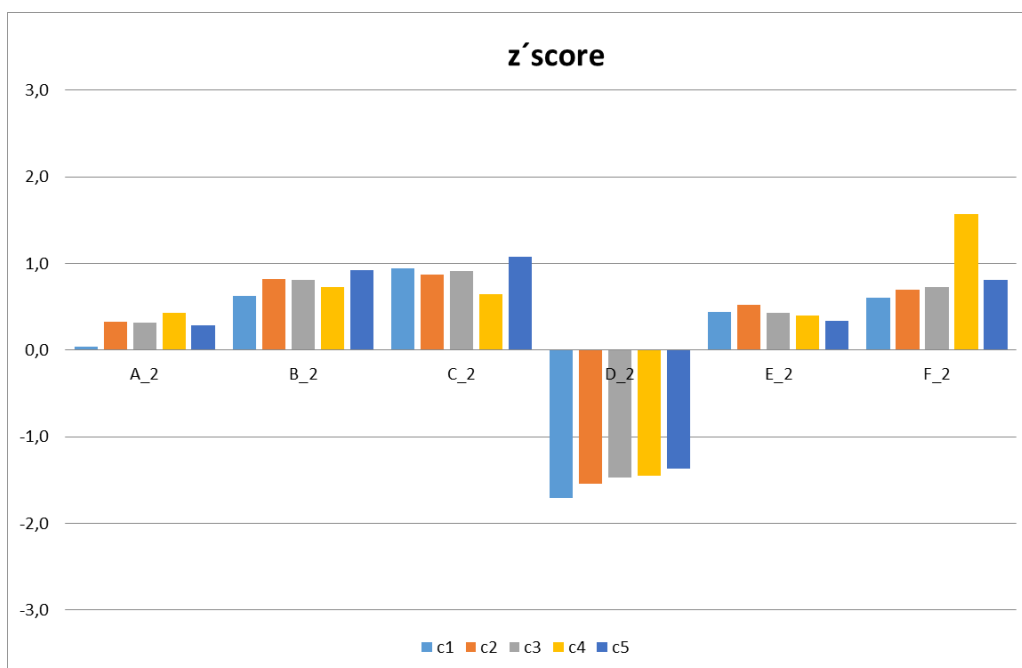


Figura 2 - Resultados de z' score para todos los participantes y todas las concentraciones de NO ensayadas

La tabla 32, 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_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 32.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z' score en la intercomparación de NO.

Todos los participantes obtienen un valor de z' score satisfactorio para todas las concentraciones.

### 6.2.2 Dióxido de nitrógeno

Los resultados de z'score se muestran en la figura 3, para todas las concentraciones de NO<sub>2</sub> ensayadas y agrupadas por participantes.

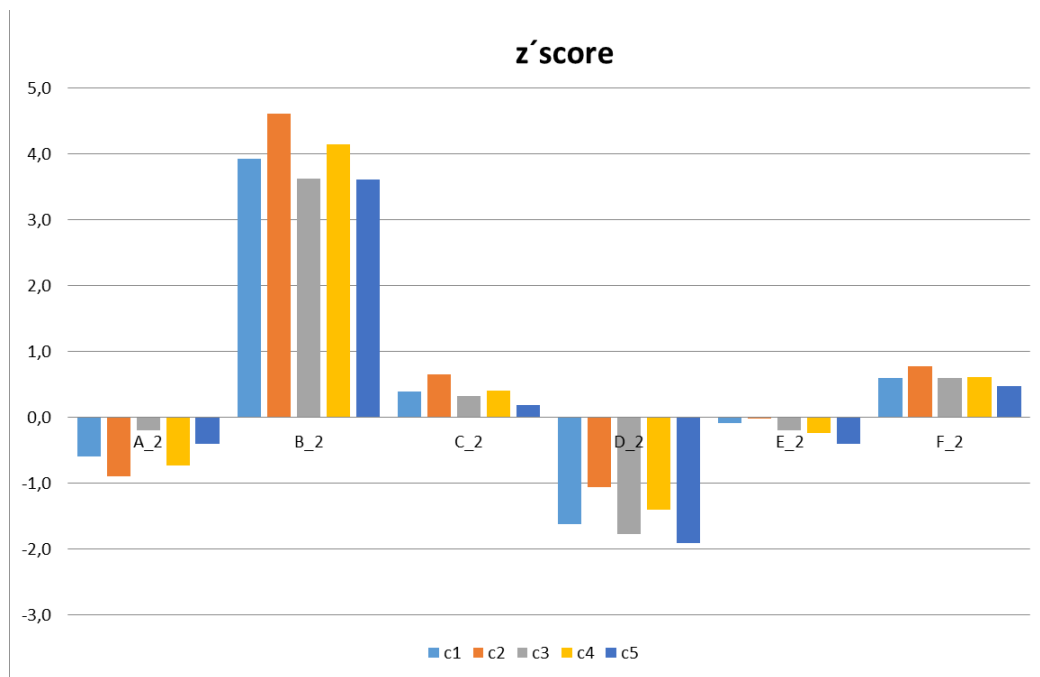




Figura 3 - Resultados de z'score para todos los participantes y todas las concentraciones de NO<sub>2</sub> ensayadas

La tabla 33, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z'score en la intercomparación de NO<sub>2</sub>.

	C1	C2	C3	C4	C5
A_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_2	No Satisfactorio	No Satisfactorio	No Satisfactorio	No Satisfactorio	No Satisfactorio
C_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 33.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z'score en la intercomparación de NO<sub>2</sub>

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

Todos los participantes obtienen valores de z`scores satisfactorios excepto el participante B\_2 que obtiene valores no satisfactorios para todas las concentraciones ensayadas.

### 6.3 Número E<sub>n</sub>

La determinación del estadístico E<sub>n</sub> 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<sub>i</sub> es el valor medido por cada uno de los participantes, en nmol/mol.

c<sub>i</sub> es el valor asignado como concentración de referencia, en nmol/mol.

U<sub>xi</sub> es la incertidumbre expandida informada por cada participante, en nmol/mol.

U<sub>ci</sub> es la incertidumbre expandida del valor asignado, en nmol/mol.

Los criterios de aceptación de los valores de E<sub>n</sub> son:

E<sub>n</sub> ≤ 1,0: resultados satisfactorios

E<sub>n</sub> > 1,0: resultados no satisfactorios

### 6.3.1 Monóxido de nitrógeno

La tabla 34 muestra los resultados de  $E_n$  obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

En					
	c1	c2	c3	c4	c5
A_2	0,0	0,2	0,2	0,3	0,2
B_2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
C_2	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5
D_2	-0,8	-0,8	-0,7	-0,8	-0,6
E_2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
F_2	0,2	0,3	0,3	0,6	0,3

Tabla 34.- Resultados del estadístico  $E_n$  para todos los participantes y todas la concentraciones de NO ensayadas

Todos los participantes obtienen valores de  $E_n \leq 1,0$  en todas las concentraciones ensayadas.

En la figura 4, 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).



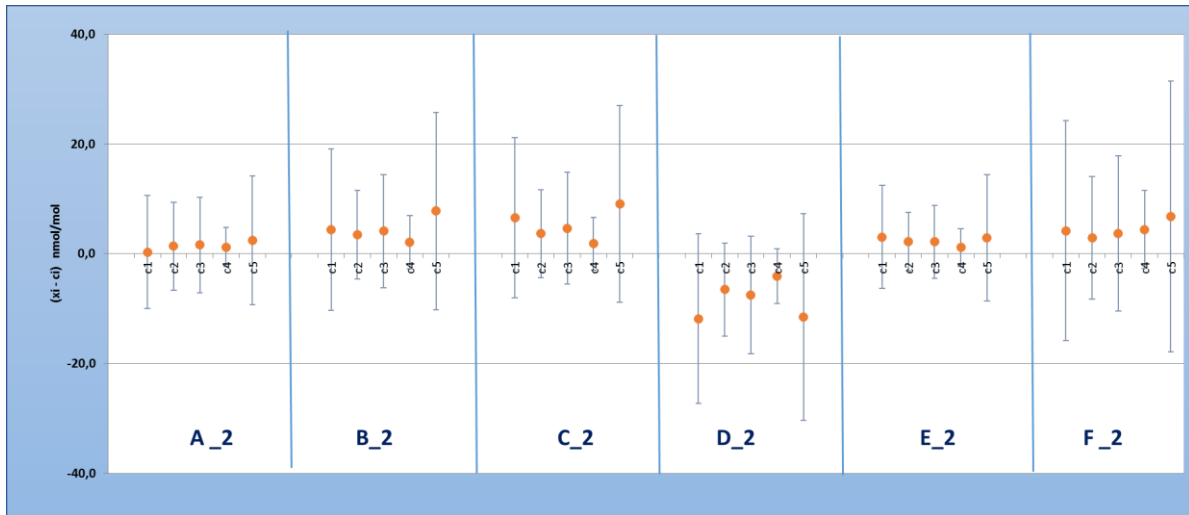


Figura 4.- Representación gráfica del sesgo de cada participante  $|x_i - c_i|$  con respecto al denominador de la ecuación del estadístico  $E_n$  para las concentraciones de NO

### 6.3.2 Dióxido de nitrógeno

La tabla 35 muestra los resultados de  $E_n$  obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

	$E_n$				
	C1	C2	C3	C4	C5
A_2	-0,3	-0,3	-0,1	-0,3	-0,2
B_2	2,1	2,6	1,8	2,2	1,8
C_2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1
D_2	-0,8	-0,6	-0,8	-0,7	-0,9
E_2	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,2
F_2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2

Tabla 35.- Resultados del estadístico  $E_n$  para todos los participantes y todas la concentraciones de  $\text{NO}_2$  ensayadas.

Todos los participantes obtienen valores de  $E_n \leq 1,0$  en todos los casos, excepto el participante B\_2 que obtiene valores mayores a 1 en todos los casos.

En la figura 5, 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

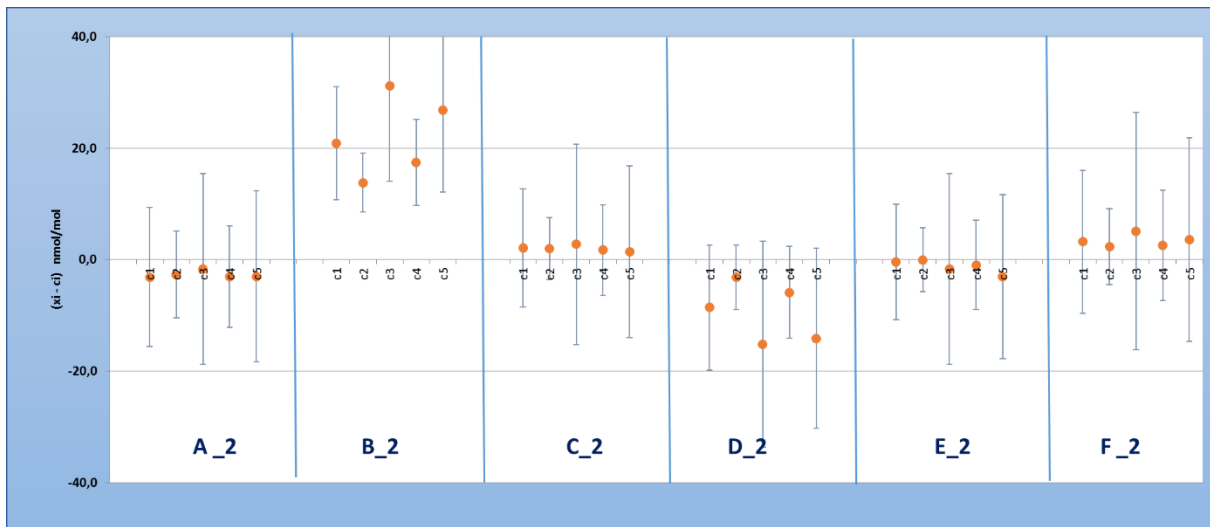


Figura 5.- Representación gráfica del sesgo de cada participante  $|x_i - c_i|$  con respecto al denominador de la ecuación del estadístico  $E_n$  para las concentraciones de  $NO_2$

#### 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 6 muestra el diagrama de categorías establecido para evaluar los resultados de la intercomparación:

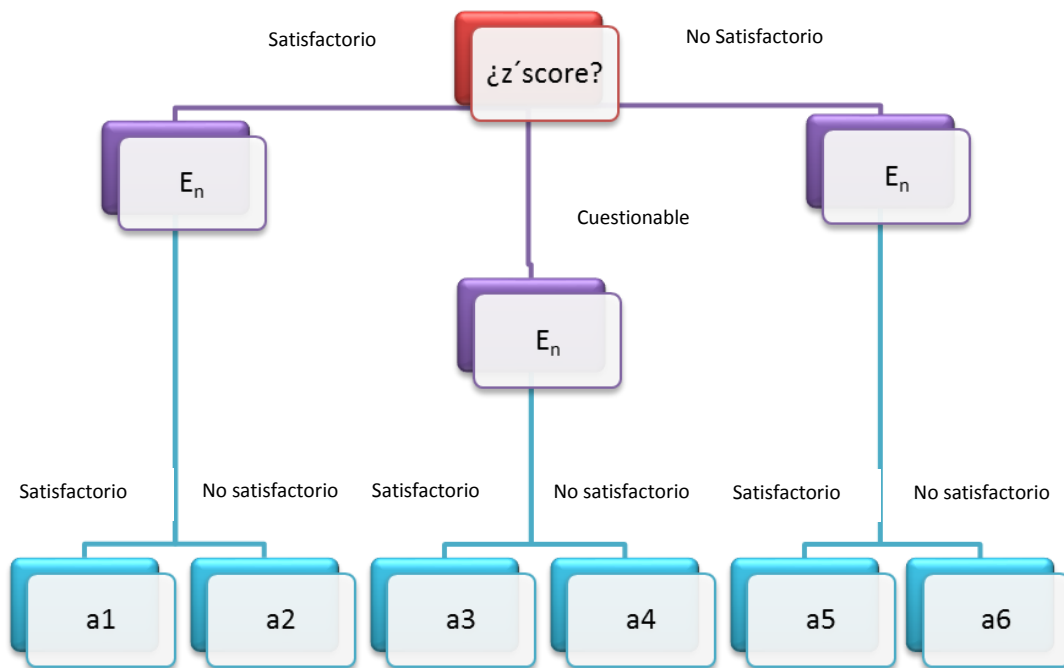


Figura 6.- Diagrama para la evaluación de los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación

#### 6.4.1 Monóxido de nitrógeno

La tabla 36, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de NO ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
C_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
D_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
E_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1

Tabla 36.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para NO

Todos los participantes obtienen para NO, resultados completamente satisfactorios (a1).



#### 6.4.2 Dióxido de nitrógeno

La tabla 37, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de NO<sub>2</sub> ensayadas:

Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_2	c1	a6
	c2	a6
	c3	a6
	c4	a6
	c5	a6
C_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
D_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
E_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_2	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1

Tabla 37.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para NO<sub>2</sub>

Los participantes A\_2, C\_2, D\_2, E\_2 y F\_2 obtienen para NO<sub>2</sub> resultados completamente satisfactorios (a1). El participante B\_2 obtiene calificación a6 para todas las concentraciones ensayadas.

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE MÓNOXIDO DE NITROGENO Y DIÓXIDO DE NITROGENO. GRUPO 2. (2018)</b></p>	
---	--	---

## 7 CONCLUSIONES

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO y 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:

- Todos los participantes obtienen para NO, 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.

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO<sub>2</sub> y de acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de NO<sub>2</sub> a partir de los estadísticos  $z'$ score y  $E_n$ , se concluye que:

- Los participantes A\_2, C\_2, D\_2, E\_2 y F\_2 obtienen para NO<sub>2</sub> 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 B\_2 obtiene calificación a6 para todas las concentraciones ensayadas, resultados no satisfactorios ( $z'$ score y  $E_n$  no satisfactorios).

## 8 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: 14 de marzo de 2019