





MINISTERIO
DE CIENCIA
E INNOVACIÓN



Instituto de Salud Carlos III

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

**INFORME FINAL EI 03/2020(G3)
DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE
OZONO Y DE DIÓXIDO DE AZUFRE DEL PROGRAMA DE
EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN "IN SITU" DE GASES
ATMOSFÉRICOS (2019)**

| | | |
|--|---|--|
|  <p>MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p> | <p>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)</p> |  <p>Instituto de Salud Carlos III</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 2019 el III ejercicio de intercomparación “in situ” de O₃ y de SO₂.

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 E INNOVACIÓN</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p> | <p>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)</p> |  <p>Instituto de Salud Carlos III</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 SO₂, NO, NO₂, O₃, y CO 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 abril de 2019, el ISCIII informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el segundo semestre de 2019 de un ejercicio de intercomparación “in situ” de O₃ y SO₂, 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 21 participantes.

El ejercicio fue programado en tres fechas distintas con 6 participantes en el grupo 1, 8 participantes en el grupo 2 y 7 en el grupo 3:

Grupo 1: del 19 al 20 de noviembre de 2019

Grupo 2: del 21 al 22 de noviembre de 2019

Grupo 3: del 27 al 28 de noviembre de 2019

| | | |
|--|---|--|
|  <p>MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p> | <p>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)</p> |  <p>Instituto de Salud Carlos III</p> |
|--|---|--|

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”;
- Listado de participantes, distribución y fechas.

Finalmente, confirmaron su asistencia al ejercicio de intercomparación de O₃ y SO₂ en las fechas correspondientes al grupo 1, los siguientes participantes:

- Andalucía
- Baleares
- Galicia
- Sondarlab
- Navarra
- Asturias
- Castilla – La Mancha

El personal participante del ISCIII, fue:

D. José Miguel de Miguel Gómez

D.ª María de los Desamparados Soriano Rodriguez

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 O₃ y SO₂ de 2019.

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, permitiéndose a los participantes la instalación de los equipos la tarde anterior y siendo el cronograma final el siguiente:

➤ Primer día:

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 15:00 h: Comida en la cafetería del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII).
- 15:00 h a 00:00 h: Inicio de la intercomparación. Generación de las mezclas de gas de intercomparación y medición por parte de los participantes.
- Segundo día:
- 00:00 h a 10:30 h: Generación de las últimas mezclas de gas. Finalización de la intercomparación.
- 10:30 h a 13:30 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 los equipos (analizador, material de referencia, aire cero y sistema de adquisición de datos), que consideraron necesario para la comprobación “in situ” del estado de sus analizadores (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 O ₃ |
|-----------------------------|
| MARCA/MODELO |
| TELEDYNE T400 |
| TELEDYNE T400 |
| TELEDYNE 400E |
| HORIBA APOA-370 |
| TELEDYNE T400 |
| THERMO 49 i |
| TELEDYNE T400 |

| ANALIZADORES SO₂ |
|------------------------------------|
| MARCA/MODELO |
| TELEDYNE T100 |
| TELEDYNE T100 |
| TELEDYNE T100 |
| HORIBA APSA-370 |
| TELEDYNE T100 |
| THERMO 43 i |
| TELEDYNE T200 |

Tabla 1 – Analizadores de ozono y dióxido de azufre 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 SO₂ 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 O₃ se utilizó el generador de O₃ del mismo banco de dilución. El ISCIII, a su vez, midió las concentraciones generadas mediante la utilización de dos analizadores de SO₂ y dos analizadores de O₃, 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 SO₂ y O₃ son los que se describen a continuación:

- Sistema de dilución dotado de dos controladores de caudal másico y un generador de O₃, marca MCZ, código interno ZA-JÑ-01;
- Analizador de SO₂, marca THERMO ENVIRONMENTAL 43i código interno ZA-AN-44.
- Analizador de SO₂, marca TELEDYNE/T100 código interno ZA-AN-61.
- Analizador de O₃, marca THERMO ENVIRONMENTAL 49i código interno ZA-AN-47.
- Analizador de O₃, marca TELEDYNE/M400E código interno ZA-AN-49.
- 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 SO ₂ /N ₂ : | Fabricante: | Carburos Metálicos. |
| | Concentración: | 100,10 µmol/mol |
| | Incertidumbre: | ± 0,91 µmol/mol |
| | Fecha de caducidad: | 20/08/2022 |
| | Certificado: | 10159/19 |

3.4 PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN

Para la realización del ejercicio de intercomparación se generó un gas cero (c0) y cinco concentraciones diferentes de SO₂ y O₃ (c1, c2, c3, c4 y c5), con una concentración teórica máxima de 150 nmol/mol de SO₂ y de 250 nmol/mol de O₃, respectivamente.

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 de SO₂ se generaron durante un periodo de tiempo de 2h, excepto la primera que se generó durante 2 horas y media. La primera media hora se desechó al considerarse periodo de estabilización, excepto en la primera concentración de la que se desechó la primera hora, y de la siguiente hora y media se realizaron tres medidas de cada concentración (tomadas como promedios de 30 min). En el caso de O₃ las concentraciones se generaron durante 1h y 30 minutos. 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). La figura 1 muestra la secuencia de concentraciones generadas para el ejercicio de intercomparación:

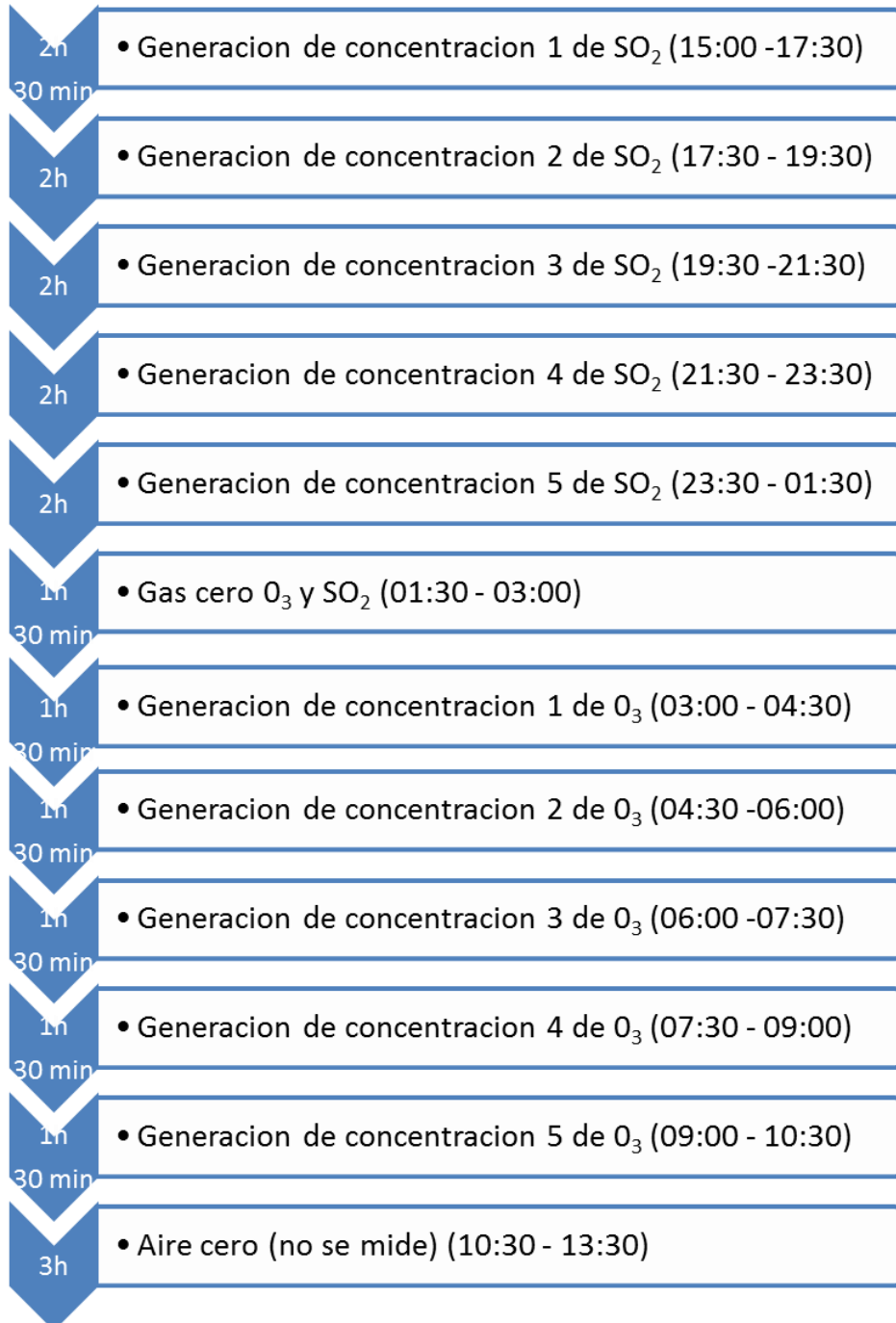


Figura 1: Cronograma de la generación de concentraciones de SO₂ y O₃

4 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LOS PARTICIPANTES

4.1 Dióxido de azufre

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 SO₂.

| PARTICIPANTE | c0 |
|--------------|-------|
| A_3 | |
| B_3 | 1,38 |
| C_3 | 0,19 |
| D_3 | 0,00 |
| E_3 | 0,32 |
| F_3 | -0,31 |
| G_3 | 0,00 |

Tabla 2. - Resultados de la concentración c0 de SO₂ informada por los distintos participantes.

| PARTICIPANTE | c1 | U (k=2) |
|--------------|-------|---------|
| A_3 | 93,45 | 2,80 |
| B_3 | 87,50 | 13,02 |
| C_3 | 87,76 | 5,96 |
| D_3 | 81,76 | 4,90 |
| E_3 | 87,95 | 4,64 |
| F_3 | 86,96 | 6,42 |
| G_3 | 91,44 | 5,00 |

Tabla 3. - Resultados de la concentración c1 de SO₂ informada por los distintos participantes.



**INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE
INTERCOMPARACIÓN DE
OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)**

| PARTICIPANTE | c2 | U (k=2) |
|--------------|-------|---------|
| A_3 | 46,89 | 1,41 |
| B_3 | 44,07 | 9,98 |
| C_3 | 43,29 | 3,06 |
| D_3 | 40,24 | 2,90 |
| E_3 | 43,46 | 2,36 |
| F_3 | 42,80 | 4,34 |
| G_3 | 46,22 | 5,00 |

Tabla 4. - Resultados de la concentración c2 de SO₂ informada por los distintos participantes.

| PARTICIPANTE | c3 | U (k=2) |
|--------------|-------|---------|
| A_3 | 62,51 | 1,88 |
| B_3 | 58,73 | 10,86 |
| C_3 | 58,28 | 4,04 |
| D_3 | 54,28 | 3,20 |
| E_3 | 58,53 | 2,88 |
| F_3 | 57,83 | 4,68 |
| G_3 | 61,61 | 5,00 |

Tabla 5. - Resultados de la concentración c3 de SO₂ informada por los distintos participantes.

| PARTICIPANTE | c4 | U (k =2) |
|--------------|-------|----------|
| A_3 | 31,20 | 0,94 |
| B_3 | 29,23 | 9,28 |
| C_3 | 28,43 | 2,16 |
| D_3 | 26,31 | 2,00 |
| E_3 | 28,52 | 1,50 |
| F_3 | 27,93 | 3,86 |
| G_3 | 31,27 | 5,00 |

Tabla 6. - Resultados de la concentración c4 de SO₂ informada por los distintos participantes.

| PARTICIPANTE | c5 | U (K =2) |
|--------------|--------|----------|
| A_3 | 113,21 | 3,40 |
| B_3 | 105,92 | 14,88 |
| C_3 | 106,21 | 7,16 |
| D_3 | 99,47 | 5,90 |
| E_3 | 106,46 | 4,64 |
| F_3 | 105,35 | 6,82 |
| G_3 | 110,42 | 5,00 |

Tabla 7. - Resultados de la concentración c5 de SO₂ informada por los distintos participantes.

4.2 Ozono

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 c5) generadas durante el ejercicio de intercomparación para O₃.



| PARTICIPANTE | c0 |
|--------------|------|
| A_3 | 3,06 |
| B_3 | 1,76 |
| C_3 | 0,32 |
| D_3 | 0,20 |
| E_3 | 0,31 |
| F_3 | 0,21 |
| G_3 | 0,00 |

Tabla 8. - Resultados de la concentración c0 de O₃ informada por los distintos participantes

| PARTICIPANTE | C1 | U (k=2) |
|--------------|--------|---------|
| A_3 | 143,19 | 1,43 |
| B_3 | 158,82 | 15,64 |
| C_3 | 158,52 | 11,01 |
| D_3 | 164,29 | 13,00 |
| E_3 | 158,73 | 13,74 |
| F_3 | 161,89 | 12,38 |
| G_3 | 162,53 | 5,50 |

Tabla 9. - Resultados de la concentración c1 de O₃ informada por los distintos participantes



**INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE
INTERCOMPARACIÓN DE
OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)**

| PARTICIPANTE | C2 | U (k=2) |
|--------------|-------|---------|
| A_3 | 69,32 | 0,69 |
| B_3 | 75,94 | 9,46 |
| C_3 | 74,83 | 5,82 |
| D_3 | 77,51 | 6,20 |
| E_3 | 74,90 | 8,86 |
| F_3 | 76,52 | 6,44 |
| G_3 | 76,74 | 5,86 |

Tabla 10. - Resultados de la concentración c2 de O₃ informada por los distintos participantes

| PARTICIPANTE | C3 | U (k=2) |
|--------------|--------|---------|
| A_3 | 107,36 | 1,07 |
| B_3 | 117,74 | 13,02 |
| C_3 | 117,12 | 8,36 |
| D_3 | 121,87 | 10,00 |
| E_3 | 117,17 | 13,64 |
| F_3 | 119,72 | 9,04 |
| G_3 | 120,37 | 4,82 |

Tabla 11. - Resultados de la concentración c3 de O₃ informada por los distintos participantes

| PARTICIPANTE | C4 | U (k=2) |
|--------------|-------|---------|
| A_3 | 47,76 | 0,48 |
| B_3 | 52,12 | 8,32 |
| C_3 | 50,80 | 4,50 |
| D_3 | 52,52 | 4,30 |
| E_3 | 50,69 | 6,48 |
| F_3 | 51,79 | 5,60 |
| G_3 | 52,12 | 5,86 |

Tabla 12. - Resultados de la concentración c4 de O₃ informada por los distintos participantes

| PARTICIPANTE | C5 | U (k=2) |
|--------------|--------|---------|
| A_3 | 171,69 | 1,72 |
| B_3 | 187,31 | 17,62 |
| C_3 | 187,88 | 12,72 |
| D_3 | 196,07 | 16,00 |
| E_3 | 187,28 | 13,66 |
| F_3 | 192,13 | 13,62 |
| G_3 | 193,32 | 6,96 |

Tabla 13. - Resultados de la concentración c5 de O₃ 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 SO₂ y O₃, 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 (analyzer ISCIII_A) y al final (analyzer 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 (analyzer ISCIII_A y analyzer 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 analyzer A situado al inicio del distribuidor de muestra y la medida por el analyzer 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:

$$D = \frac{x_{i,\text{ISCIII}_A} - x_{i,\text{ISCIII}_B}}{\sqrt{u_{\text{ISCIII}_A}^2 + u_{\text{ISCIII}_B}^2}}$$

donde

x_{i,ISCIII_A} es la concentración de gas medida por el analyzer 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 analyzer 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 analyzer 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 analyzer 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 SO₂ durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

| | ISCIII_A | | ISCIII_B | | Dif. absoluta | D |
|-----------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|---------------|-----|
| | SO ₂ | u _{ISCIII_A} | SO ₂ | u _{ISCIII_B} | nmol/mol | |
| c1 | 85,28 | 1,78 | 83,68 | 1,77 | 1,60 | 0,6 |
| c2 | 41,63 | 1,05 | 40,88 | 1,05 | 0,75 | 0,5 |
| c3 | 56,40 | 1,28 | 54,88 | 1,27 | 1,52 | 0,8 |
| c4 | 26,99 | 0,85 | 26,59 | 0,84 | 0,40 | 0,3 |
| c5 | 103,64 | 2,11 | 101,82 | 2,08 | 1,81 | 0,6 |

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 SO₂ 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 generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de SO₂, a partir de los resultados obtenidos es $u_{\text{uniformidad}} = 1,1 \%$.

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 O₃ durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.

| | ISCIII_A | | ISCIII_B | | Dif. absoluta | D |
|-----------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|------------------|-----|
| | O ₃ | u _{ISCIII_A} | O ₃ | u _{ISCIII_B} | nmol/mol | |
| c1 | 160,52 | 3,09 | 160,45 | 3,09 | 0,07 | 0,0 |
| c2 | 75,93 | 1,66 | 75,57 | 1,65 | 0,37 | 0,2 |
| c3 | 118,28 | 2,35 | 118,11 | 2,35 | 0,17 | 0,1 |
| c4 | 51,48 | 1,31 | 51,14 | 1,32 | 0,34 | 0,2 |
| c5 | 189,22 | 3,56 | 189,28 | 3,56 | 0,06 | 0,0 |

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 O₃ 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 generadas a lo largo del distribuidor de muestra.

La incertidumbre típica de uniformidad estimada para la distribución de las mezclas de O₃, a partir de los resultados obtenidos es u_{uniformidad} = 0,2 %.

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 O_3 o SO_2 , según corresponda, durante el ejercicio de intercomparación, en nmol/mol o nmol/mol.

$X_{i,ISCI\text{II_A}}$ es la concentración medida de O_3 o SO_2 , según corresponda, por el analizador ISCI\text{II_A}, en nmol/mol o nmol/mol.

$X_{i,ISCI\text{II_B}}$ es la concentración medida de O_3 o SO_2 , según corresponda, por el analizador ISCI\text{II_B}, en nmol/mol o 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 16 y 17 muestran los valores asignados y la incertidumbre típica asociada a los mismos, para cada concentración generada de SO_2 y O_3 respectivamente.

| | SO ₂ | |
|----|------------------|----------------------|
| | c_i (nmol/mol) | u_{c_i} (nmol/mol) |
| c1 | 84,48 | 1,57 |
| c2 | 41,25 | 0,87 |
| c3 | 55,64 | 1,09 |
| c4 | 26,79 | 0,67 |
| c5 | 102,73 | 1,88 |

Tabla 16.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de SO_2

| | O ₃ | |
|----|---------------------------|----------------------------|
| | c _i (nmol/mol) | u _{ci} (nmol/mol) |
| c1 | 160,49 | 2,20 |
| c2 | 75,75 | 1,18 |
| c3 | 118,19 | 1,67 |
| c4 | 51,31 | 0,93 |
| c5 | 189,25 | 2,54 |

Tabla 17.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de O₃

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_{ci} 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_{ci} , 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 SO_2 y O_3 , respectivamente.

| | c_i (nmol/mol) | u_{ci} (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 | 84,48 | 1,57 | 87,89 | 1,47 | 0,70 | 3,41 | 1,90 | CORRECTO |
| c2 | 41,25 | 0,87 | 43,63 | 1,23 | 0,58 | 2,38 | 1,24 | CORRECTO |
| c3 | 55,64 | 1,09 | 58,64 | 1,28 | 0,61 | 3,00 | 1,43 | NO CORRECTO |
| c4 | 26,79 | 0,67 | 28,75 | 1,30 | 0,61 | 1,96 | 1,15 | CORRECTO |
| c5 | 102,73 | 1,88 | 106,36 | 1,58 | 0,75 | 3,63 | 2,20 | 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 SO_2

Todos los valores asignados c_i son compatibles con los valores obtenidos por estadística robusta, excepto el c_3 , por lo que la evaluación del desempeño se realizará tomando como valores asignados de SO_2 e incertidumbres típicas de los mismos, los valores medidos por los analizadores del ISCIII que se mostraban en la tabla 16, excepto para la concentración c_3 para la que se usa el valor de la media robusta.

| | ci (nmol/mol) | uci (nmol/mol) | x* (nmol/mol) | s* (nmol/mol) | ux* (nmol/mol) | x*-ci (nmol/mol) | u x*-ci (nmol/mol) | CUMPLIMIENTO x* - ci < 2 * u x*-ci |
|----|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| c1 | 160,49 | 2,20 | 159,81 | 3,89 | 1,84 | 0,68 | 3,57 | CORRECTO |
| c2 | 75,75 | 1,18 | 75,72 | 1,52 | 0,72 | 0,03 | 1,61 | CORRECTO |
| c3 | 118,19 | 1,67 | 118,23 | 3,07 | 1,45 | 0,03 | 2,78 | CORRECTO |
| c4 | 51,31 | 0,93 | 51,46 | 1,02 | 0,48 | 0,15 | 1,19 | CORRECTO |
| c5 | 189,25 | 2,54 | 189,18 | 5,88 | 2,78 | 0,06 | 4,95 | 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 O₃

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 O₃ 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), es decir, una incertidumbre máxima expandida del 5%.

La dispersión se calcula según la siguiente ecuación para cada concentración [] ensayada durante la comparación.

$$\hat{\sigma} = a x [] + b$$

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 SO₂: a = 0,020 y b = 1

Para O₃: a = 0,016 y b = 1

Las tablas 20 y 21 muestran los valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de SO₂ y O₃ respectivamente. El valor de $\hat{\sigma}$ obtenido se utilizará para la determinación del estadístico de desempeño z'score, pertinente.

| | $\hat{\sigma}(\text{SO}_2)$ |
|----|-----------------------------|
| c1 | 2,5 |
| c2 | 1,8 |
| c3 | 2,1 |
| c4 | 1,5 |
| c5 | 2,9 |

Tabla 20.- Valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de SO₂

| | $\hat{\sigma}(\text{O}_3)$ |
|----|----------------------------|
| c1 | 4,2 |
| c2 | 2,5 |
| c3 | 3,3 |
| c4 | 2,0 |
| c5 | 4,7 |

Tabla 21.- Valores de $\hat{\sigma}$ obtenidos para cada concentración de O₃

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 Dióxido de azufre

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 SO_2 .



INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE
INTERCOMPARACIÓN DE
OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)

| c1 | $x^* = 84,48$ | EA | ER |
|-----|---------------|-------|--------|
| A_3 | 93,45 | -8,97 | -10,6% |
| B_3 | 87,50 | -3,01 | -3,6% |
| C_3 | 87,76 | -3,28 | -3,9% |
| D_3 | 81,76 | 2,73 | 3,2% |
| E_3 | 87,95 | -3,47 | -4,1% |
| F_3 | 86,96 | -2,48 | -2,9% |
| G_3 | 91,44 | -6,95 | -8,2% |

Tabla 22. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de SO₂ (84,48 nmol/mol)

| c2 | $x^* = 41,25$ | EA | ER |
|-----|---------------|-------|--------|
| A_3 | 46,89 | -5,64 | -13,7% |
| B_3 | 44,07 | -2,82 | -6,8% |
| C_3 | 43,29 | -2,04 | -4,9% |
| D_3 | 40,24 | 1,02 | 2,5% |
| E_3 | 43,46 | -2,21 | -5,3% |
| F_3 | 42,80 | -1,55 | -3,8% |
| G_3 | 46,22 | -4,97 | -12,1% |

Tabla 23. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de SO₂ (41,25 nmol/mol)



| c3 | x* = 58,64 | EA | ER |
|-----|------------|-------|-------|
| A_3 | 62,51 | -3,87 | -6,6% |
| B_3 | 58,73 | -0,09 | -0,2% |
| C_3 | 58,28 | 0,36 | 0,6% |
| D_3 | 54,28 | 4,36 | 7,4% |
| E_3 | 58,53 | 0,12 | 0,2% |
| F_3 | 57,83 | 0,81 | 1,4% |
| G_3 | 61,61 | -2,97 | -5,1% |

Tabla 24. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de SO₂ (58,64 nmol/mol)

| c4 | x* = 26,8 | EA | ER |
|-----|-----------|-------|--------|
| A_3 | 31,20 | -4,41 | -16,5% |
| B_3 | 29,23 | -2,44 | -9,1% |
| C_3 | 28,43 | -1,64 | -6,1% |
| D_3 | 26,31 | 0,48 | 1,8% |
| E_3 | 28,52 | -1,73 | -6,5% |
| F_3 | 27,93 | -1,14 | -4,3% |
| G_3 | 31,27 | -4,48 | -16,7% |

Tabla 25. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de SO₂ (26,8 nmol/mol)

| c5 | x* = 102,73 | EA | ER |
|-----|-------------|--------|--------|
| A_3 | 113,21 | -10,48 | -10,2% |
| B_3 | 105,92 | -3,19 | -3,1% |
| C_3 | 106,21 | -3,48 | -3,4% |
| D_3 | 99,47 | 3,26 | 3,2% |
| E_3 | 106,46 | -3,73 | -3,6% |
| F_3 | 105,35 | -2,62 | -2,6% |
| G_3 | 110,42 | -7,69 | -7,5% |

Tabla 26. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de SO₂ (102,73 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.

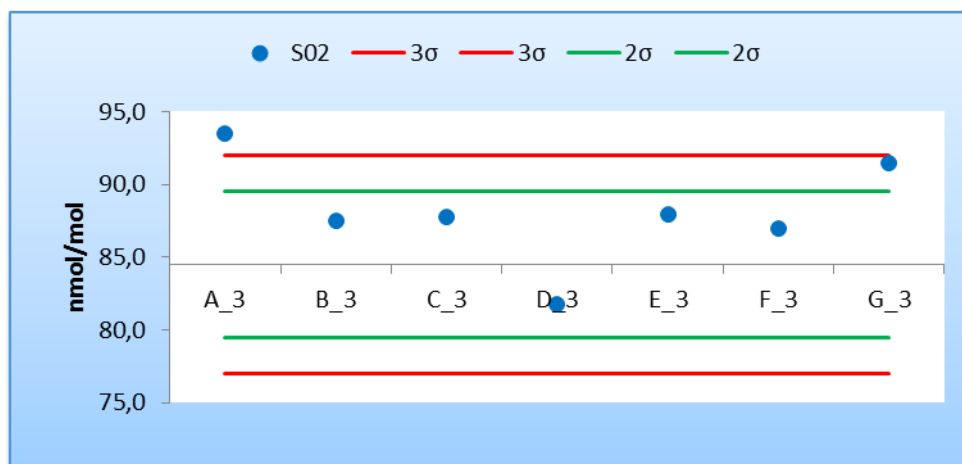


Figura 2 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de SO₂ (84.48 nmol/mol)

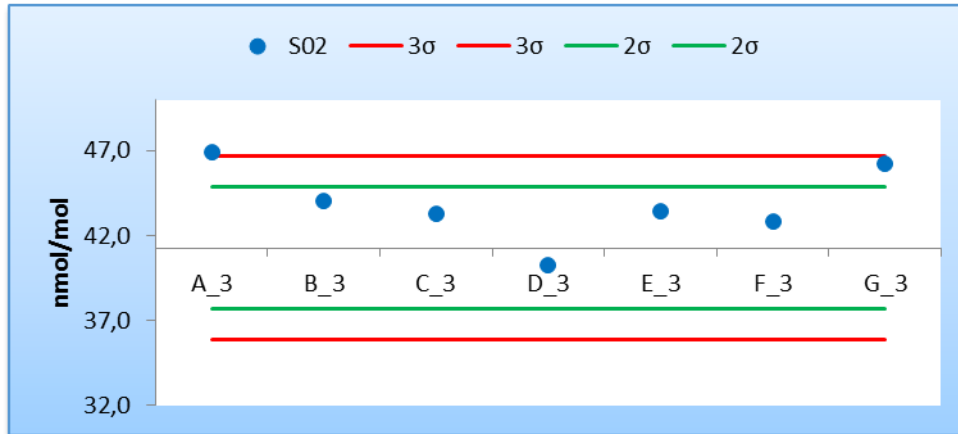


Figura 3 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de SO₂ (41,25 nmol/mol)

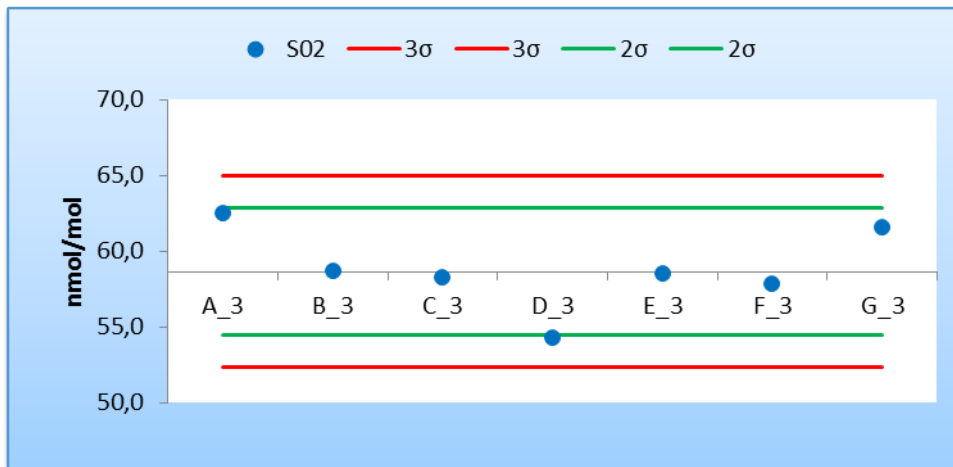


Figura 4 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de SO₂ (58,64 nmol/mol)

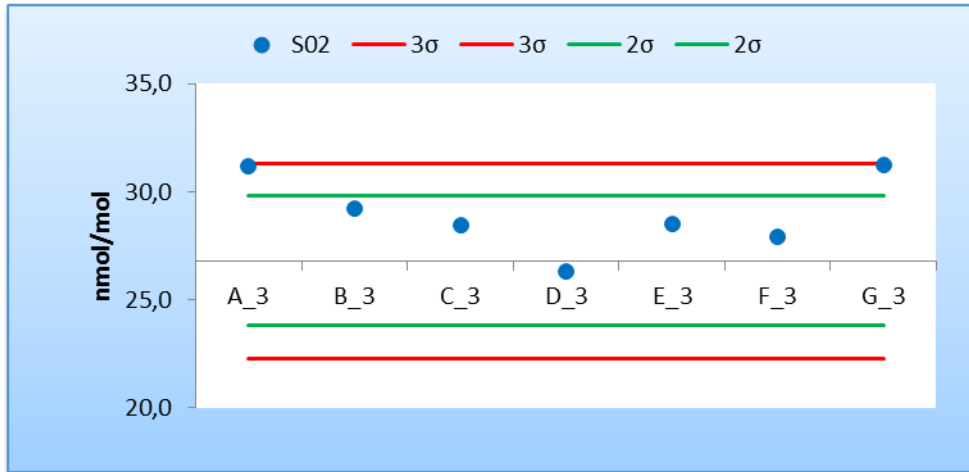


Figura 5 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de SO₂ (26,79 nmol/mol)

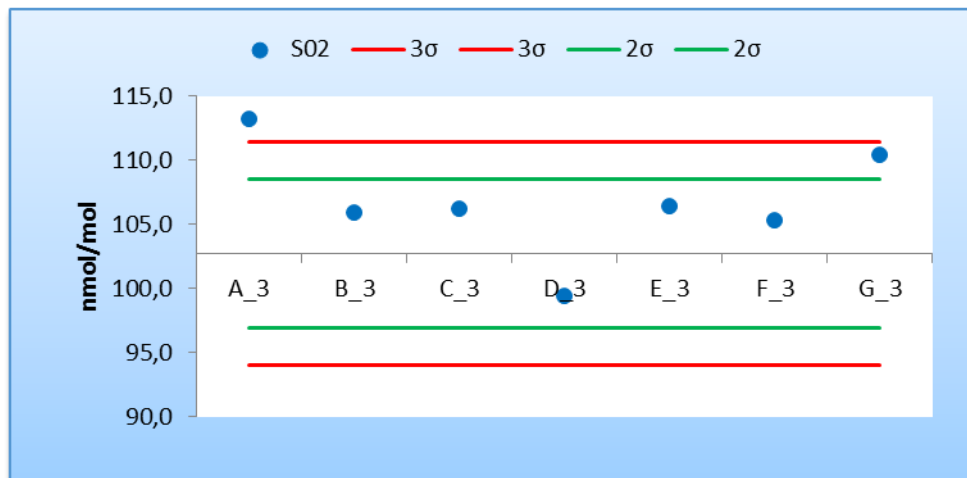


Figura 6 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de SO₂ (102,73 nmol/mol)

La tabla 27, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de SO₂.

| | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 |
|-----|------------------|------------------|---------------|---------------|------------------|
| A_3 | No Satisfactorio | No Satisfactorio | Satisfactorio | Cuestionable | No Satisfactorio |
| B_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| C_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| D_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Cuestionable | Satisfactorio | Satisfactorio |
| E_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| F_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| G_3 | Cuestionable | Cuestionable | Satisfactorio | Cuestionable | Cuestionable |

Tabla 27.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de SO₂ ensayadas

Los participantes B_3, C_3, E_3 y F_3 obtienen valores satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones. El participante D_3 obtiene valores satisfactorios para todas las concentraciones excepto para la c3 que es cuestionable. El participante G_3 obtiene valores de sesgo cuestionable para las concentraciones c1, c2, c4 y c5. El participante A_3 obtiene valores de sesgo No satisfactorios para las concentraciones c1, c2 y c5; y un valor cuestionable para la concentración c4.

6.1.2 Ozono

Las tablas 28, 29, 30, 31 y 32 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 O₃.

| c1 | x* = 160,49 | EA | ER |
|-----|-------------|-------|-------|
| A_3 | 143,19 | 17,30 | 10,8% |
| B_3 | 158,82 | 1,67 | 1,0% |
| C_3 | 158,52 | 1,97 | 1,2% |
| D_3 | 164,29 | -3,80 | -2,4% |
| E_3 | 158,73 | 1,76 | 1,1% |
| F_3 | 161,89 | -1,40 | -0,9% |
| G_3 | 162,53 | -2,04 | -1,3% |

Tabla 28. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de O₃ (160,49 nmol/mol)



| c2 | x* = 75,75 | EA | ER |
|-----|------------|-------|-------|
| A_3 | 69,32 | 6,43 | 8,5% |
| B_3 | 75,94 | -0,19 | -0,3% |
| C_3 | 74,83 | 0,92 | 1,2% |
| D_3 | 77,51 | -1,76 | -2,3% |
| E_3 | 74,90 | 0,85 | 1,1% |
| F_3 | 76,52 | -0,77 | -1,0% |
| G_3 | 76,74 | -0,99 | -1,3% |

Tabla 29. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de O₃ (75,75 nmol/mol)

| c3 | x* = 118,19 | EA | ER |
|-----|-------------|-------|-------|
| A_3 | 107,36 | 10,83 | 9,2% |
| B_3 | 117,74 | 0,45 | 0,4% |
| C_3 | 117,12 | 1,08 | 0,9% |
| D_3 | 121,87 | -3,68 | -3,1% |
| E_3 | 117,17 | 1,02 | 0,9% |
| F_3 | 119,72 | -1,53 | -1,3% |
| G_3 | 120,37 | -2,17 | -1,8% |

Tabla 30. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de O₃ (118,19 nmol/mol)



| c4 | x* = 51,31 | EA | ER |
|-----|------------|-------|-------|
| A_3 | 47,76 | 3,55 | 6,9% |
| B_3 | 52,12 | -0,81 | -1,6% |
| C_3 | 50,80 | 0,51 | 1,0% |
| D_3 | 52,52 | -1,21 | -2,4% |
| E_3 | 50,69 | 0,62 | 1,2% |
| F_3 | 51,79 | -0,48 | -0,9% |
| G_3 | 52,12 | -0,81 | -1,6% |

Tabla 31. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de O₃ (51,31 nmol/mol)

| c5 | x* = 189,25 | EA | ER |
|-----|-------------|-------|-------|
| A_3 | 171,69 | 17,56 | 9,3% |
| B_3 | 187,31 | 1,94 | 1,0% |
| C_3 | 187,88 | 1,37 | 0,7% |
| D_3 | 196,07 | -6,83 | -3,6% |
| E_3 | 187,28 | 1,97 | 1,0% |
| F_3 | 192,13 | -2,88 | -1,5% |
| G_3 | 193,32 | -4,08 | -2,2% |

Tabla 32. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de O₃ (189,25 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 O₃ ensayadas.

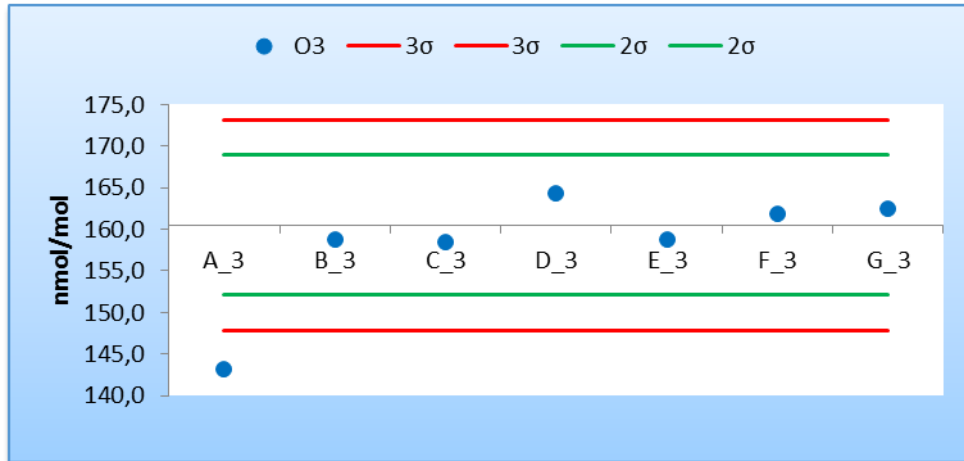


Figura 7 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de O₃ (160,49 nmol/mol)

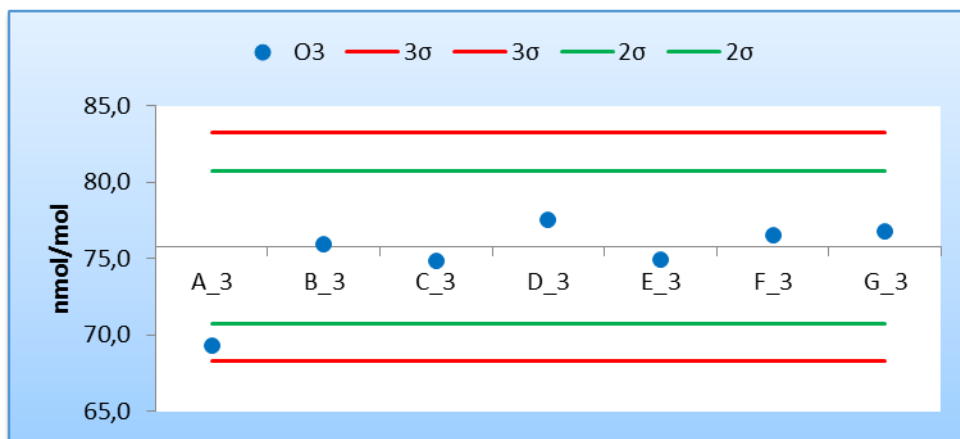


Figura 8 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de O₃ (75,75 nmol/mol)



Figura 9 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de O₃ (118,19 nmol/mol)

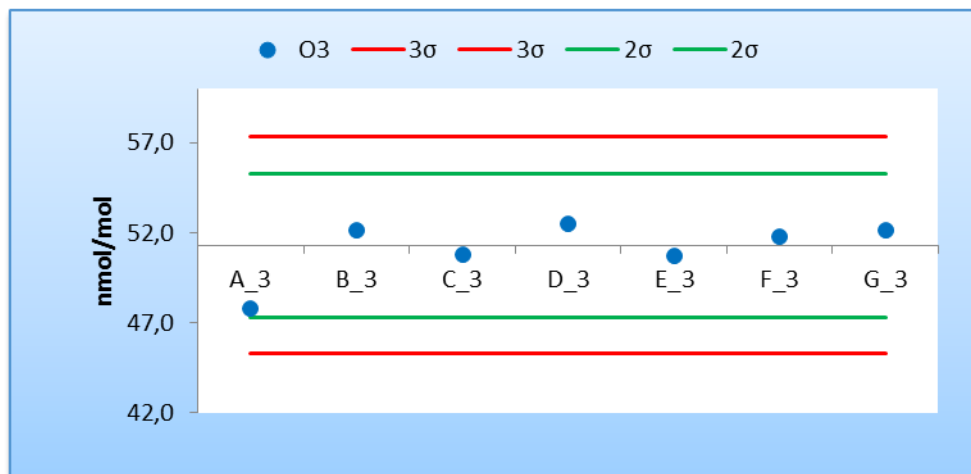


Figura 10 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de O₃ (51,31 nmol/mol)

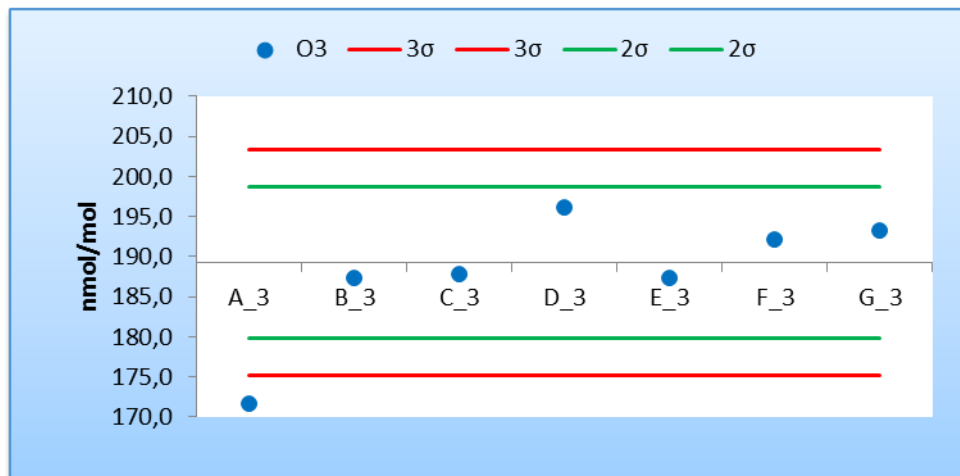


Figura 11 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de O₃ (189,25 nmol/mol)

La tabla 33, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de O₃.

| | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 |
|-----|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
| A_3 | No Satisfactorio | Cuestionable | No Satisfactorio | Satisfactorio | No Satisfactorio |
| B_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| C_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| D_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| E_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| F_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| G_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |

Tabla 34.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de O₃ ensayadas

Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3, F_3 y G_3 obtienen valores satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones. El participante A_3 obtiene valores de sesgo No satisfactorios para las concentraciones c1, c3 y c5; y cuestionable para la concentración c2.

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_{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 Dióxido de azufre

Los resultados de z' score se muestran en la figura 12, para todas las concentraciones de SO₂ ensayadas y agrupadas por participantes.

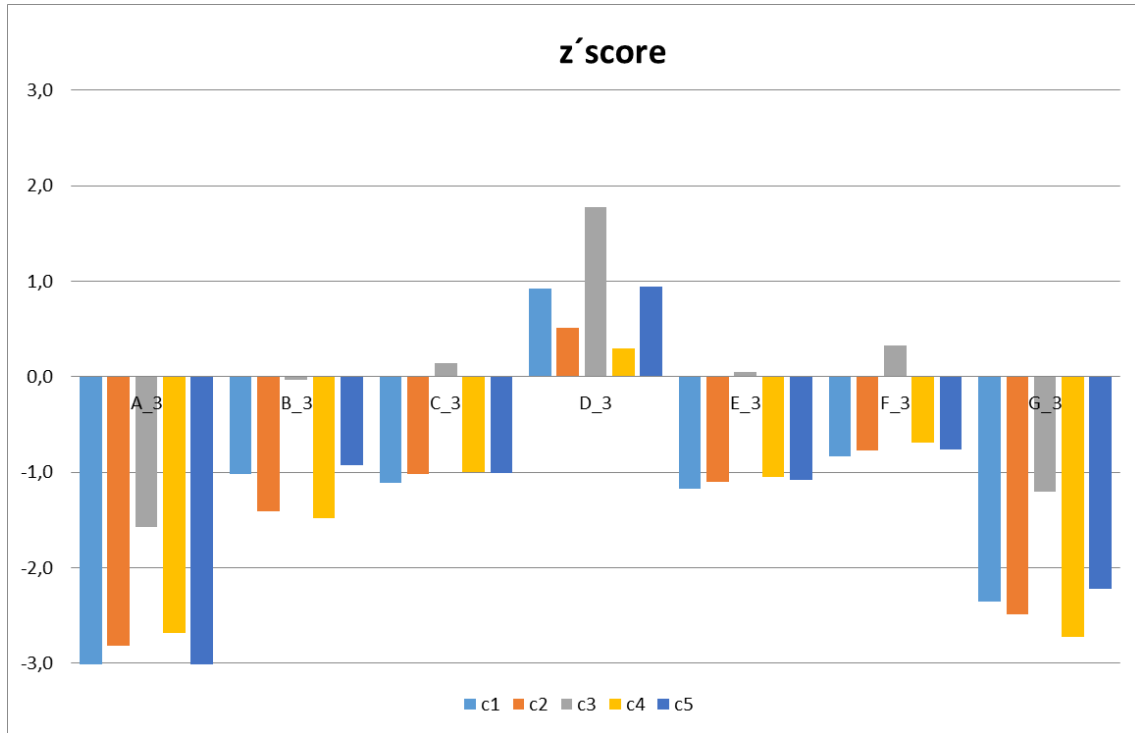


Figura 12 - Resultados de z' score para todos los participantes y todas las concentraciones de SO₂ ensayadas

La tabla 34, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z' score en la intercomparación de SO₂.

| | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| A_3 | Cuestionable | Cuestionable | Cuestionable | Satisfactorio | Cuestionable |
| B_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| C_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| D_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| E_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| F_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| G_3 | Cuestionable | Cuestionable | Cuestionable | Satisfactorio | Cuestionable |

Tabla 34.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z' score en la intercomparación de SO₂.

Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3 y F_3 obtienen valores satisfactorios de z' score para todas las concentraciones. Los participantes A_3 y G_3 obtienen valores Cuestionables para todas las concentraciones excepto para la c4 que obtienen un valor satisfactorio.

6.2.2 Ozono

Los resultados de z´score se muestran en la figura 13, para todas las concentraciones de O₃ ensayadas y agrupadas por participantes.

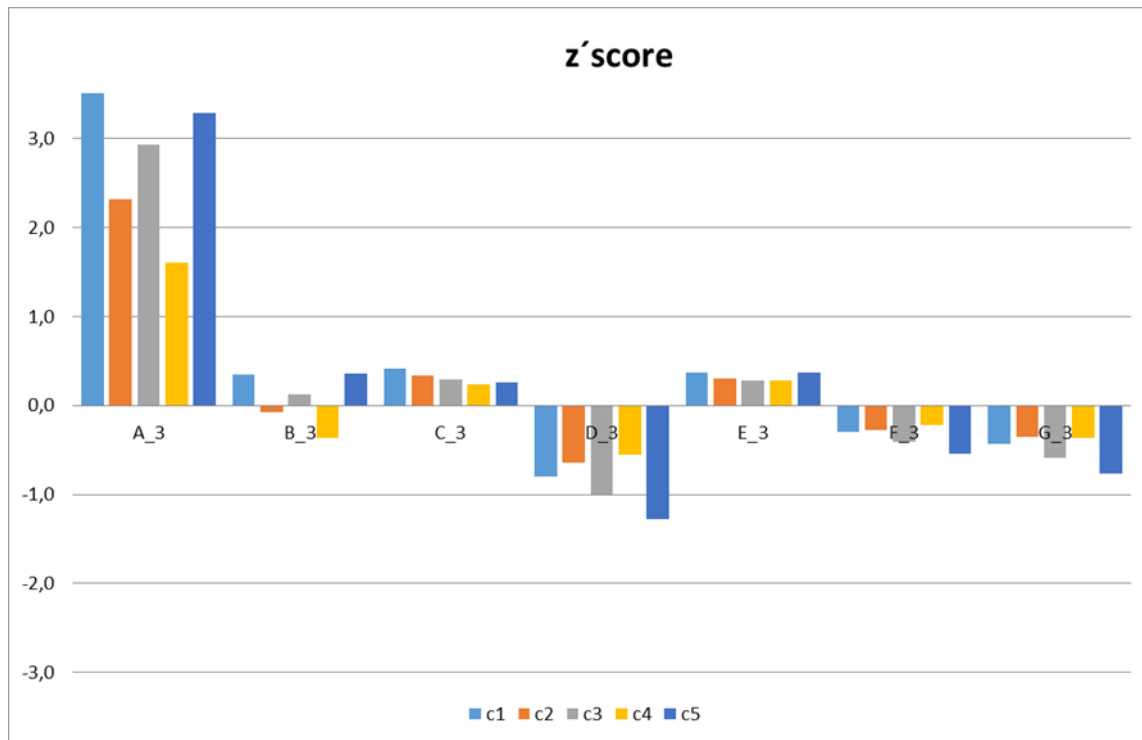




Figura 13 - Resultados de z´score para todos los participantes y todas las concentraciones de O₃ ensayadas

La tabla 35, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de O₃.

| | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 |
|-----|------------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| A_3 | No Satisfactorio | Cuestionable | Cuestionable | Satisfactorio | No Satisfactorio |
| B_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| C_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| D_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| E_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| F_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |
| G_3 | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio | Satisfactorio |

Tabla 35.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z`score en la intercomparación de O₃

| | | |
|--|---|--|
|  <p>MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p> | <p>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)</p> |  <p>Instituto de Salud Carlos III</p> |
|--|---|--|

Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3, F_3 y G_3 obtienen valores satisfactorios de z' score para todas las concentraciones. El participante A_3 obtiene valores No satisfactorios para las concentraciones c1 y c5; y cuestionables para las concentraciones c2 y c3.

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:

$E_n \leq 1,0$: resultados satisfactorios

$E_n > 1,0$: resultados no satisfactorios

6.3.1 Dióxido de azufre

La tabla 36 muestra los resultados de E_n obtenidos por los distintos participantes para todas las concentraciones ensayadas.

| E _n | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|
| | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 |
| A_3 | -2,1 | -2,5 | -1,2 | -2,7 | -2,1 |
| B_3 | -0,2 | -0,3 | 0,0 | -0,3 | -0,2 |
| C_3 | -0,5 | -0,6 | 0,1 | -0,6 | -0,4 |
| D_3 | 0,5 | 0,3 | 1,1 | 0,2 | 0,5 |
| E_3 | -0,6 | -0,8 | 0,0 | -0,9 | -0,6 |
| F_3 | -0,3 | -0,3 | 0,2 | -0,3 | -0,3 |
| G_3 | -1,2 | -0,9 | -0,5 | -0,9 | -1,2 |

Tabla 36.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas la concentraciones de SO₂ ensayadas

Los participantes B₃, C₃, D₃, E₃ y F₃ obtienen valores de E_n ≤ 1,0 en todos los casos. El participante G₃ obtiene valores de E_n > 1,0 en las concentraciones c1 y c5. El participante A₃ obtiene valores de E_n > 1,0 en todas las concentraciones.

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 ≤ 1,0, y por tanto satisfactorios).

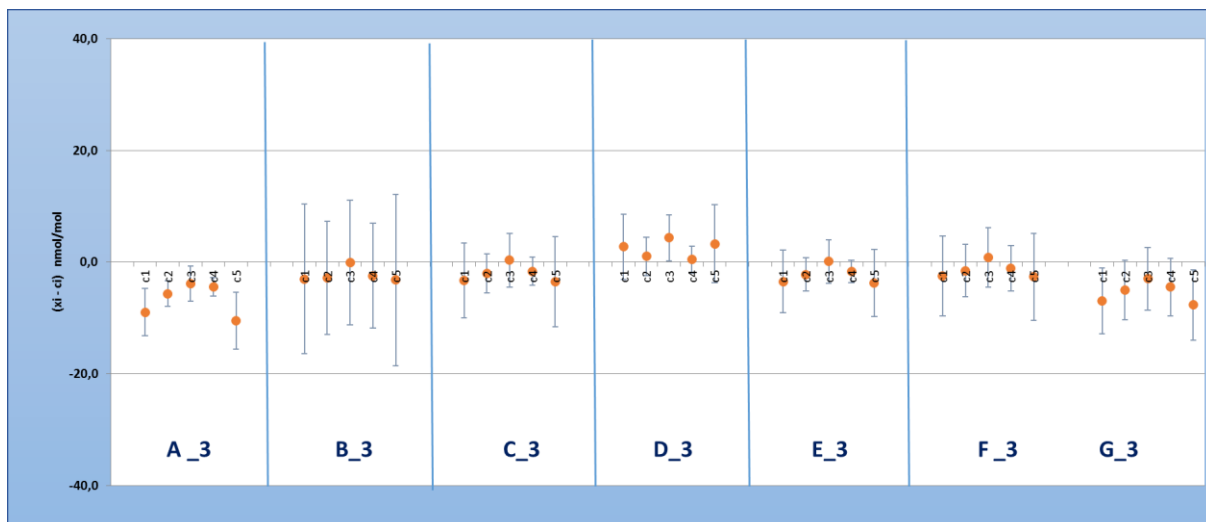


Figura 14.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de SO₂

6.3.2 Ozono

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

| En | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|
| | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 |
| A_3 | 3,7 | 2,6 | 3,1 | 1,8 | 3,3 |
| B_3 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -0,1 | 0,1 |
| C_3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| D_3 | -0,3 | -0,3 | -0,3 | -0,3 | -0,4 |
| E_3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| F_3 | -0,1 | -0,1 | -0,2 | -0,1 | -0,2 |
| G_3 | -0,3 | -0,2 | -0,4 | -0,1 | -0,5 |

Tabla 37.- Resultados del estadístico E_n para todos los participantes y todas las concentraciones de O_3 ensayadas.

Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3, F_3 y G_3 obtienen valores de $E_n \leq 1,0$ en todos los casos. El participante A_3 obtiene valores de $E_n > 1,0$ en todas las concentraciones.

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

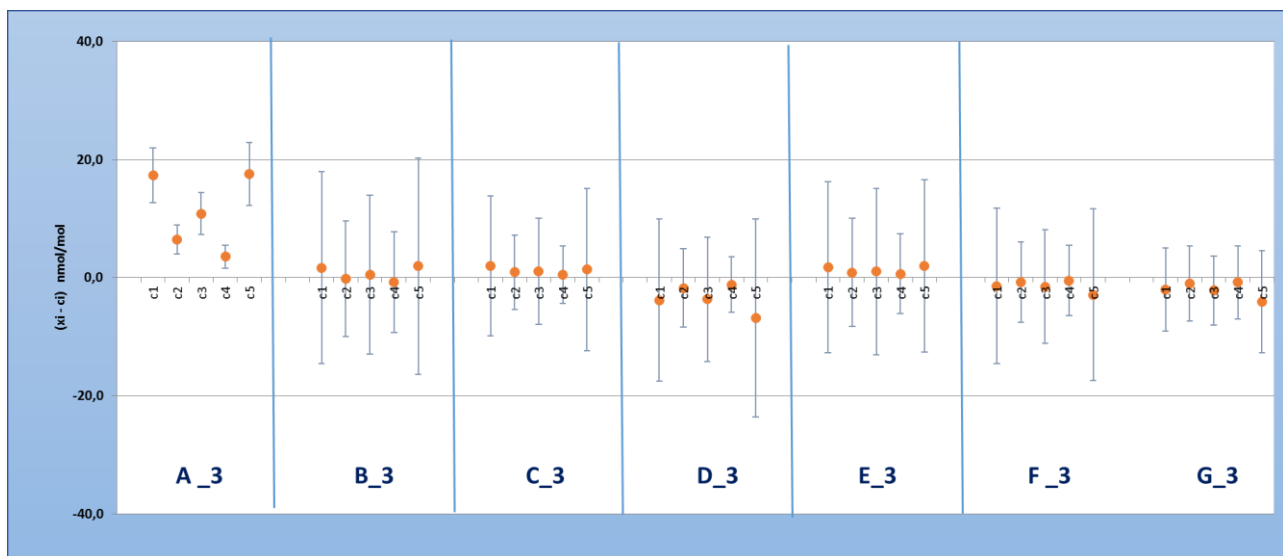


Figura 15.- Representación gráfica del sesgo de cada participante $|x_i - c_i|$ con respecto al denominador de la ecuación del estadístico E_n para las concentraciones de O_3

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:

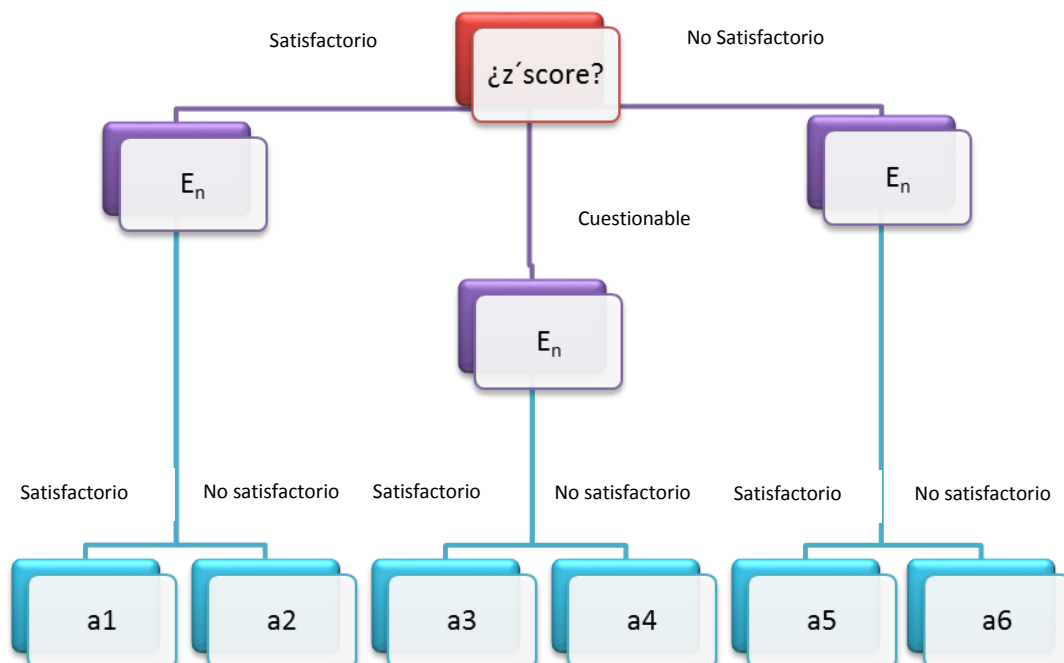


Figura 16.- Diagrama para la evaluación de los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación



6.4.1 Dióxido de azufre

La tabla 38, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de SO₂ ensayadas:

| Laboratorio participante | Nivel de concentración | Categoría obtenida |
|--------------------------|------------------------|--------------------|
| A_3 | c1 | a4 |
| | c2 | a4 |
| | c3 | a4 |
| | c4 | a2 |
| | c5 | a4 |
| B_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| C_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| D_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| E_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| F_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| G_3 | c1 | a4 |
| | c2 | a3 |
| | c3 | a3 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a4 |

Tabla 38.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para SO₂

Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3 y F_3 obtienen para SO₂, 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 A_3 obtiene valores a4, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y En no satisfactorio para las concentraciones c1, c2, c3 y c5; y un valor a2, resultados satisfactorios (z'score satisfactorio) pero En no satisfactorio.

El participante G_3 obtiene valores a4, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y En no satisfactorio para las concentraciones c1 y c5; y un valor a3, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y En satisfactorio.

6.4.2 Ozono

La tabla 39, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de O₃ ensayadas:

| Laboratorio participante | Nivel de concentración | Categoría obtenida |
|--------------------------|------------------------|--------------------|
| A_3 | c1 | a6 |
| | c2 | a4 |
| | c3 | a4 |
| | c4 | a2 |
| | c5 | a6 |
| B_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| C_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| D_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| E_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |

| | | |
|------------|----|----|
| F_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |
| G_3 | c1 | a1 |
| | c2 | a1 |
| | c3 | a1 |
| | c4 | a1 |
| | c5 | a1 |

Tabla 39.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para O₃



Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3, F_3 obtienen para O₃, 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 A_3 obtiene valores a6 resultados no satisfactorios (z'score y E_n no satisfactorios) para las concentraciones c1 y c5; valores a4, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y E_n no satisfactorio, para las concentraciones c2 y c3; y un valor a2 resultados satisfactorios (z'score satisfactorio) pero E_n no satisfactorio para la concentración c4.

7 CONCLUSIONES

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de SO₂ y de acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de SO₂ a partir de los estadísticos z'score y E_n, se concluye que:

- Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3 y F_3 obtienen para SO₂, 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 A_3 obtiene valores a4, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y E_n no satisfactorio para las concentraciones c1, c2, c3 y c5; y un valor a2, resultados satisfactorios (z'score satisfactorio) pero E_n no satisfactorio.

| | | |
|--|---|--|
|  <p>MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p> | <p>INFORME FINAL DEL III EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y DIÓXIDO DE AZUFRE. GRUPO 3. (2019)</p> |  <p>Instituto de Salud Carlos III</p> |
|--|---|--|

- El participante G_3 obtiene valores a4, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y En no satisfactorio para las concentraciones c1 y c5; y un valor a3, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y En satisfactorio.

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de O₃ y de acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de O₃ a partir de los estadísticos z'score y E_n, se concluye que:

- Los participantes B_3, C_3, D_3, E_3, F_3 obtienen para O₃, 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 A_3 obtiene valores a6 resultados no satisfactorios (z'score y En no satisfactorios) para las concentraciones c1 y c5; valores a4, resultados cuestionables (z'score cuestionable) y En no satisfactorio, para las concentraciones c2 y c3; y un valor a2 resultados satisfactorios (z'score satisfactorio) pero E_n no satisfactorio para la concentración c4.

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: 2 de marzo de 2019