



  
Instituto de Salud Carlos III  
Laboratorio Nacional de Referencia  
(RD 102/2011 de 28 de enero)

INFORME FINAL EI 01/2025(G1)  
DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE  
OZONO Y DE MONÓXIDO DE CARBONO DEL  
PROGRAMA DE EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN “IN  
SITU” DE GASES ATMOSFÉRICOS (2025)

---



CSV : GEN-ae98-8001-a5f0-8a83-35a8-13b2-d5c5-52ae

DIRECCIÓN DE VALIDACIÓN : <https://run.gob.es/hsbIF8yLcR>

FIRMANTE(1) : JOSE MIGUEL DE MIGUEL GOMEZ | FECHA : 20/11/2025 09:58

FIRMANTE(2) : ANA ISABEL CAÑAS PORTILLA | FECHA : 20/11/2025 11:39 | Sin acción específica



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></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 2025 el IV ejercicio de intercomparación “in situ” de O<sub>3</sub> y de CO.

## 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:

- 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



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

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, 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 CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, 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 2025, el ISCIII informó a las redes de calidad del aire de la organización durante el primer semestre de 2025 de un ejercicio de intercomparación “in situ” de O<sub>3</sub> y CO, 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 17 participantes.

El ejercicio fue programado en tres fechas distintas con 6 participantes en el grupo 1, 5 participantes en el grupo 2 y 6 en el grupo 3:

Grupo 1: del 19 al 20 de junio de 2025

Grupo 2: del 23 al 24 de junio de 2025



Grupo 3: del 25 al 26 de junio de 2025

En el mes de mayo, 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:

El 01/2025 (G1)

Página 3 | 42



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

- 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 O<sub>3</sub> y CO en las fechas correspondientes al grupo 1, los siguientes participantes:

- Ayuntamiento de Madrid
- Castilla y León
- Ayuntamiento de Zaragoza
- Ayuntamiento de Valladolid
- Aragón
- DTN

El personal participante del ISCIII, fue:

- D. José Miguel de Miguel Gómez
- D.<sup>a</sup> María de los Desamparados Soriano Rodriguez
- D. Francisco Sanchez Soberón

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 O<sub>3</sub> y CO de 2025.

### 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).



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

- 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 (anализador, 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:

<b>ANALIZADORES O<sub>3</sub></b>
MARCA/MODELO
Horiba / APOA-370
TELEDYNE T400
THERMO 49 i
TELEDYNE T400
HORIBA / APOA-370
TELEDYNE T400
<b>ANALIZADORES CO</b>
MARCA/MODELO
Horiba / APMA-370



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

TELEDYNE T300
THERMO 48 i
TELEDYNE T300
THERMO 48 i
TELEDYNE T300

Tabla 1 – Analizadores de ozono y monóxido de carbono 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 CO 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 O<sub>3</sub> 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 CO y dos analizadores de O<sub>3</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 CO y O<sub>3</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-02;
- Analizador de CO, marca THERMO TELEDYNE/T300 código interno ZA-AN-56.
- Analizador de CO, marca THERMO SCIENTIFIC 48i código interno ZA-AN-65.
- Analizador de O<sub>3</sub>, marca THERMO ENVIRONMENTAL 49i código interno ZA-AN-47.
- Analizador de O<sub>3</sub>, marca THERMO ENVIRONMENTAL 49i código interno ZA-AN-48.
- Sistema de filtrado de aire cero, marca MCZ, código interno ZA-AZ-05.



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

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



Mezcla de CO/N <sub>2</sub> :	Fabricante:	Carbuos Metálicos.
	Concentración:	5003,00 µmol/mol
	Incertidumbre:	± 38,0 µmol/mol
	Fecha de caducidad:	19/07/2027
	Certificado:	15785/24

### 3.4 PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN

Para la realización del ejercicio de intercomparación se generó un gas cero (c0) y cinco concentraciones diferentes de CO y O<sub>3</sub> (c1, c2, c3, c4 y c5), con una concentración teórica máxima de 30 µmol/mol de CO y de 250 nmol/mol de O<sub>3</sub>, 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 CO se generaron durante un periodo de tiempo de 80 min. Los primeros 20 min se desecharon al considerarse periodo de estabilización, y de la siguiente media hora se realizaron tres medidas de cada concentración (tomadas como promedios de 20 min). En el caso de O<sub>3</sub> las concentraciones se generaron durante 2 h. La primera media hora se desechó al considerarse periodo de estabilización y de la siguiente hora y media se realizaron tres medidas de cada concentración (tomadas como promedios de 30 min). La figura 1 muestra la secuencia de concentraciones generadas para el ejercicio de intercomparación:



 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
--	--	--

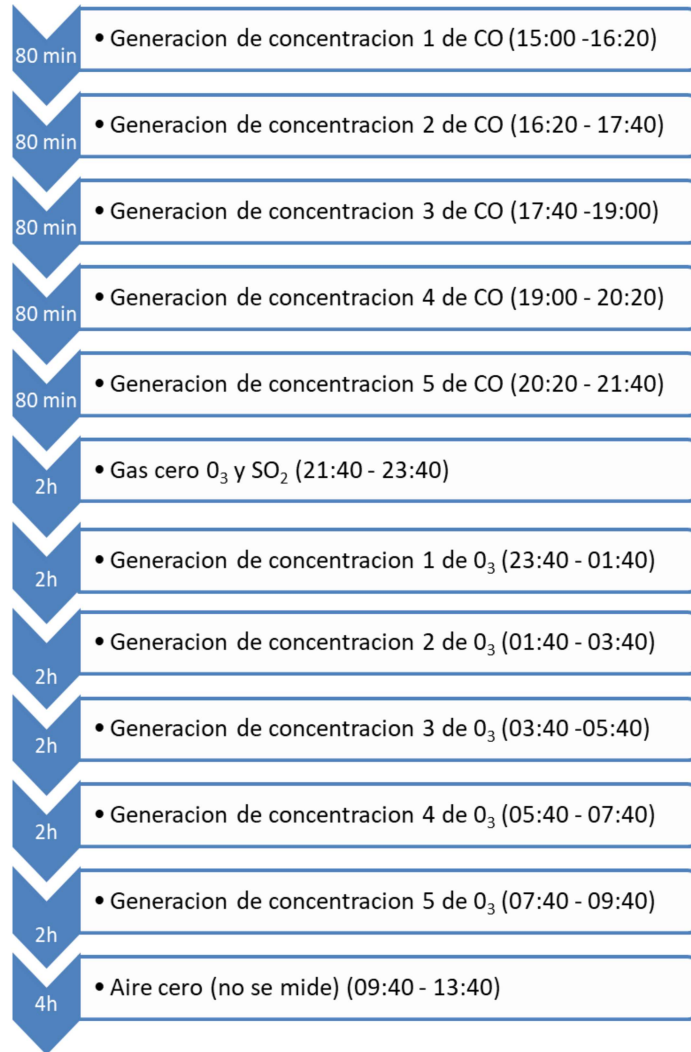




Figura 1: Cronograma de la generación de concentraciones de CO y O<sub>3</sub>

## 4 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LOS PARTICIPANTES

### 4.1 Monóxido de carbono

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 CO.



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--



PARTICIPANTE	c0
A_1	0,03
B_1	-0,06
C_1	0,02
D_1	0,02
E_1	-0,03
F_1	0,07

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

PARTICIPANTE	c1	U (k=2)
A_1	15,45	1,06
B_1	15,17	0,96
C_1	14,98	0,78
D_1	15,37	0,96
E_1	15,08	0,89
F_1	14,80	1,17

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



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

PARTICIPANTE	c2	U (k =2)
A_1	10,41	0,80
B_1	10,16	0,96
C_1	10,03	0,78
D_1	10,52	0,96
E_1	10,05	0,59
F_1	9,94	1,11

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



PARTICIPANTE	c3	U (k =2)
A_1	12,16	0,90
B_1	11,89	0,96
C_1	11,69	0,78
D_1	12,11	0,96
E_1	11,68	0,69
F_1	11,55	1,15

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

PARTICIPANTE	c4	U (k =2)
A_1	8,72	0,74
B_1	8,48	0,96
C_1	8,41	0,78
D_1	8,69	0,96
E_1	8,35	0,49
F_1	8,34	1,10

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



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

PARTICIPANTE	c5	U (K =2)
A_1	7,05	0,66
B_1	6,81	0,94
C_1	6,78	0,78
D_1	7,01	0,94
E_1	6,70	0,39
F_1	6,73	1,08

Tabla 7. - Resultados de la concentración c5 de CO 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 O<sub>3</sub>.

PARTICIPANTE	c0
A_1	0,10
B_1	0,03
C_1	0,80
D_1	-0,20
E_1	0,47
F_1	0,94

Tabla 8. - Resultados de la concentración c0 de O<sub>3</sub> informada por los distintos participantes



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

PARTICIPANTE	C1	U (k =2)
A_1	171,55	12,40
B_1	175,50	8,68
C_1	172,43	8,22
D_1	172,96	9,82
E_1	185,11	11,14
F_1	165,06	13,04

Tabla 9. - Resultados de la concentración c1 de O<sub>3</sub> informada por los distintos participantes



PARTICIPANTE	C2	U (k =2)
A_1	91,91	7,70
B_1	93,67	8,68
C_1	92,32	8,22
D_1	92,66	8,56
E_1	99,07	6,10
F_1	88,88	4,67

Tabla 10. - Resultados de la concentración c2 de O<sub>3</sub> informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C3	U (k =2)
A_1	136,07	10,20
B_1	137,89	8,68
C_1	135,45	8,22
D_1	135,33	9,82
E_1	145,81	8,96
F_1	130,22	4,38

Tabla 11. - Resultados de la concentración c3 de O<sub>3</sub> informada por los distintos participantes



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

PARTICIPANTE	C4	U (k =2)
A_1	76,84	6,90
B_1	77,95	8,68
C_1	76,98	8,22
D_1	77,30	10,92
E_1	82,48	5,20
F_1	74,28	4,72

Tabla 12. - Resultados de la concentración c4 de O<sub>3</sub> informada por los distintos participantes

PARTICIPANTE	C5	U (k =2)
A_1	209,34	14,80
B_1	211,65	8,68
C_1	207,28	8,22
D_1	210,85	10,42
E_1	223,44	13,26
F_1	199,25	6,15



Tabla 13. - Resultados de la concentración c5 de O<sub>3</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 CO y O<sub>3</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.



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

### 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:

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

donde



- $X_{i,ISCIII\_A}$  es la concentración de gas medida por el 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.



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

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

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta nmol/mol	D
	CO	u <sub>ISCIII_A</sub>	CO	u <sub>ISCIII_B</sub>		
c1	15,86	0,49	15,18	0,48	0,67	1,0
c2	11,09	0,30	10,41	0,29	0,68	1,6
c3	12,76	0,31	12,02	0,29	0,73	1,7
c4	9,27	0,26	8,69	0,25	0,58	1,6
c5	7,52	0,23	6,99	0,22	0,53	1,7


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 CO 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 CO, a partir de los resultados obtenidos es  $u_{\text{uniformidad}} = 3,4 \%$ .

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 O<sub>3</sub> durante la intercomparación, la diferencia absoluta entre ambos y el valor del estadístico D.



 MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)	<b>INFORME FINAL DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b>	 Instituto de Salud Carlos III
---	---	--

	ISCIII_A		ISCIII_B		Dif. absoluta	D
	O <sub>3</sub>	u <sub>ISCIII_A</sub>	O <sub>3</sub>	u <sub>ISCIII_B</sub>	nmol/mol	
<b>c1</b>	169,89	3,33	173,95	3,40	4,06	0,85
<b>c2</b>	91,27	1,83	93,31	1,84	2,05	0,79
<b>c3</b>	133,67	2,51	136,78	2,54	3,11	0,87
<b>c4</b>	75,99	1,58	77,62	1,59	1,63	0,73
<b>c5</b>	204,16	3,69	209,03	3,75	4,87	0,93

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 O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub>, a partir de los resultados obtenidos es  $u_{\text{uniformidad}} = 1,3 \%$ .

### 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:

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



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

donde

- $c_i$  es el valor asignado para cada concentración ensayada de  $O_3$  o  $CO$ , 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  $CO$ , 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  $CO$ , 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  $CO$  y  $O_3$  respectivamente.

	CO	
	$c_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$u_{c_i}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
<b>c1</b>	15,52	0,63
<b>c2</b>	10,75	0,42
<b>c3</b>	12,39	0,47
<b>c4</b>	8,98	0,35
<b>c5</b>	7,26	0,29

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



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

	O <sub>3</sub>	
	c <sub>i</sub> (nmol/mol)	u <sub>ci</sub> (nmol/mol)
<b>c1</b>	171,92	3,30
<b>c2</b>	92,29	1,78
<b>c3</b>	135,22	2,53
<b>c4</b>	76,81	1,51
<b>c5</b>	206,59	3,80

Tabla 17.- Valor asignado e incertidumbre típica asociada al mismo, para cada concentración generada de O<sub>3</sub>

### 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



 MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)	<b>INFORME FINAL DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b>	 Instituto de Salud Carlos III
---	---	--

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 CO y O<sub>3</sub>, respectivamente.

	$c_i$ (nmol/mol)	$u_{c_i}$ (nmol/mol)	$x^*$ (nmol/mol)	$s^*$ (nmol/mol)	$u_{x^*}$ (nmol/mol)	$x^* - c_i$ (nmol/mol)	$u_{x^* - c_i}$ (nmol/mol)	CUMPLIMIENTO $x^* - c_i < 2 * u_{x^* - c_i}$
c1	15,52	0,63	15,14	0,27	0,14	0,38	0,66	CORRECTO
c2	10,75	0,42	10,15	0,20	0,10	0,60	0,44	CORRECTO
c3	12,39	0,47	11,85	0,28	0,14	0,54	0,51	CORRECTO
c4	8,98	0,35	8,49	0,17	0,09	0,49	0,38	CORRECTO
c5	7,26	0,29	6,83	0,14	0,07	0,43	0,31	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 CO

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 CO 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	171,92	3,30	172,97	3,49	1,78	1,05	4,15	CORRECTO
c2	92,29	1,78	92,59	1,55	0,79	0,30	2,11	CORRECTO
c3	135,22	2,53	136,04	2,30	1,18	0,82	3,03	CORRECTO
c4	76,81	1,51	77,23	0,99	0,50	0,42	1,67	CORRECTO
c5	206,59	3,80	209,89	3,88	1,98	3,29	4,72	CORRECTO





 <p>                 MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES                   Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)             </p>	<p> <b>INFORME FINAL DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b> </p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
--	--	--

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  $O_3$

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  $O_3$  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.

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

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 CO(nmol/mol): a = 0,024 y b = 100

Para  $O_3$  (nmol/mol): a = 0,020 y b = 1

Las tablas 20 y 21 muestran los valores de  $\hat{\sigma}$  obtenidos para cada concentración de CO y  $O_3$  respectivamente. El valor de  $\hat{\sigma}$  obtenido se utilizará para la determinación del estadístico de desempeño z-score, pertinente.



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

	$\hat{\sigma}$ (CO)
c1	0,5
c2	0,4
c3	0,4
c4	0,3
c5	0,3

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

	$\hat{\sigma}$ (O <sub>3</sub> )
c1	4,4
c2	2,8
c3	3,7
c4	2,5
c5	5,1

Tabla 21.- Valores de  $\hat{\sigma}$  obtenidos para cada concentración de O<sub>3</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<sub>n</sub>



### 6.1 Estimación del sesgo del laboratorio

Considerando x<sub>i</sub> 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<sub>i</sub> es el 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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

Los criterios establecidos para la evaluación del sesgo son:

$ S  \leq 2,0 \times \sigma$	Resultados satisfactorios
$3,0 \times \sigma \geq  S  > 2,0 \times \sigma$	Resultados cuestionables
$ S  > 3,0 \times \sigma$	Resultados no satisfactorios



### 6.1.1 Monóxido de carbono

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 CO.

c1	x* = 15,52	EA	ER
A_1	15,45	0,07	0,4%
B_1	15,17	0,35	2,2%
C_1	14,98	0,54	3,5%
D_1	15,37	0,15	1,0%
E_1	15,08	0,44	2,8%
F_1	14,80	0,72	4,6%

Tabla 22. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de CO (15,52 μmol/mol)



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--



c2	x* = 10,75	EA	ER
A_1	10,41	0,34	3,1%
B_1	10,16	0,59	5,5%
C_1	10,03	0,71	6,6%
D_1	10,52	0,23	2,1%
E_1	10,05	0,70	6,5%
F_1	9,94	0,81	7,5%

Tabla 23. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de CO (10,75 µmol/mol)

c3	x* = 12,39	EA	ER
A_1	12,16	0,23	1,8%
B_1	11,89	0,50	4,1%
C_1	11,69	0,70	5,6%
D_1	12,11	0,28	2,3%
E_1	11,68	0,71	5,7%
F_1	11,55	0,84	6,8%

Tabla 24. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de CO (12,39 µmol/mol)



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

c4	x* = 9,0	EA	ER
A_1	8,72	0,26	2,9%
B_1	8,48	0,50	5,5%
C_1	8,41	0,57	6,3%
D_1	8,69	0,29	3,3%
E_1	8,35	0,63	7,0%
F_1	8,34	0,64	7,1%

Tabla 25. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de CO (9,00 µmol/mol)

c5	x* = 7,26	EA	ER
A_1	7,05	0,21	2,8%
B_1	6,81	0,44	6,1%
C_1	6,78	0,48	6,6%
D_1	7,01	0,25	3,5%
E_1	6,70	0,56	7,7%
F_1	6,73	0,52	7,2%

Tabla 26. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de CO (7.26 µmol/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.

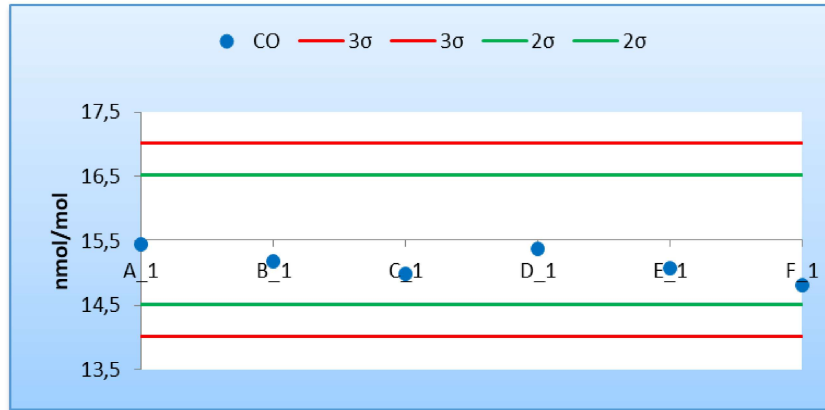


Figura 2 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de CO (15,52 µmol/mol)

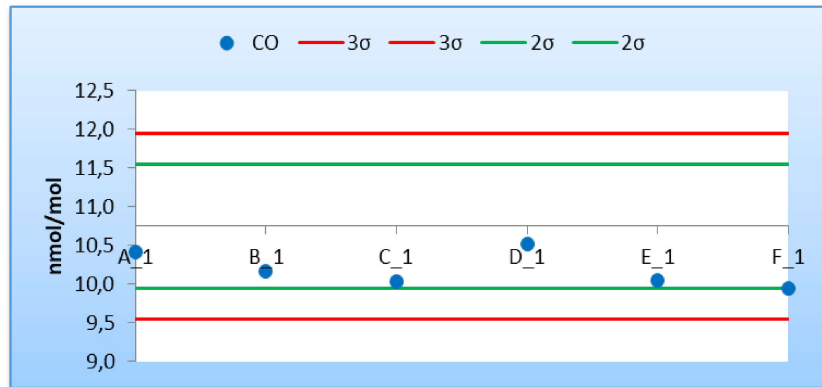


Figura 3 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de CO (10,75 µmol/mol)



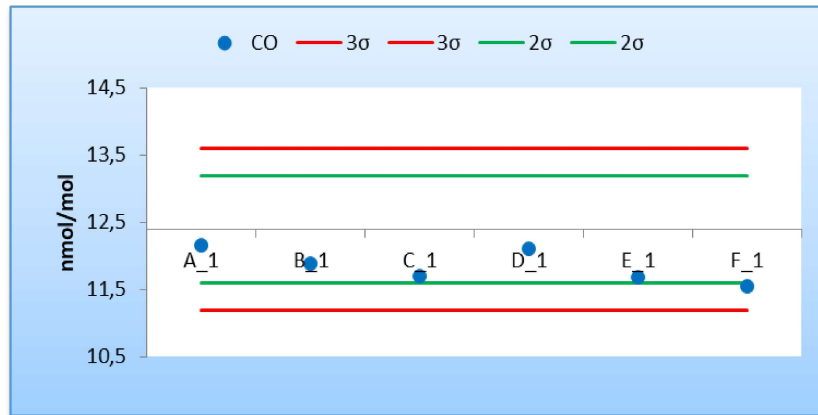


Figura 4 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de CO (12,39  $\mu\text{mol/mol}$ )

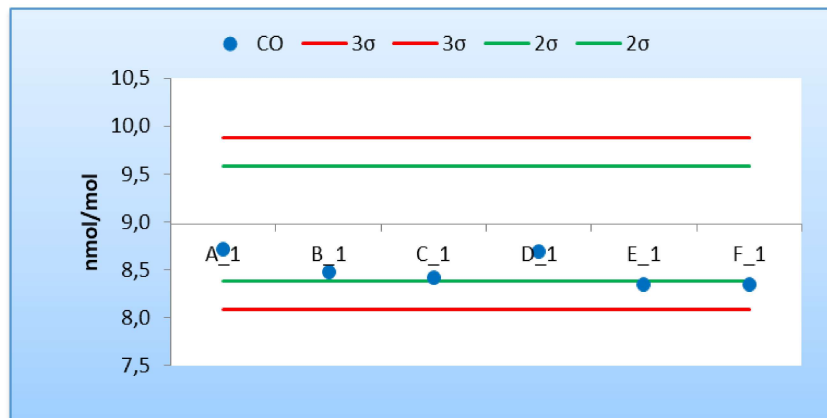


Figura 5 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de CO (8,98  $\mu\text{mol/mol}$ )



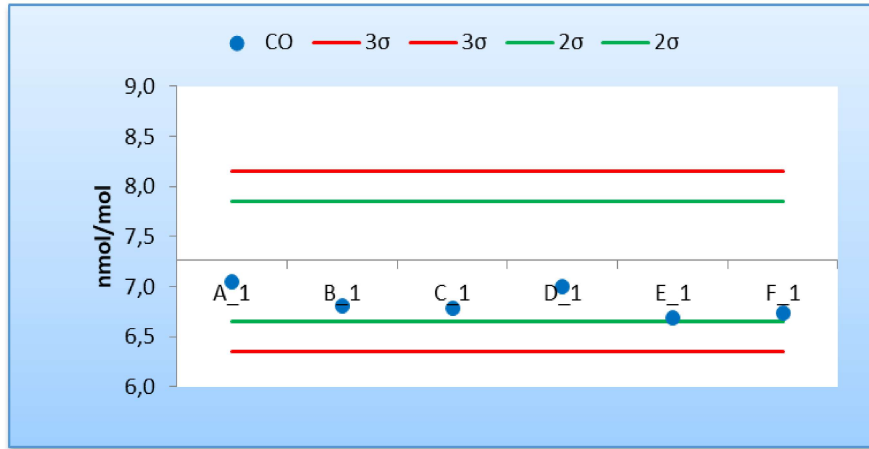


Figura 6 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de CO (7,26  $\mu\text{mol/mol}$ )



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

	c1	c2	c3	c4	c5
A_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable	Cuestionable
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuestionable	Cuestionable	Cuestionable

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

Los participantes A\_1, B\_1, C\_1 y D\_1 obtienen valores satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones. El participante E\_1 obtiene valores satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones excepto c3 y c4 para la que obtiene un valor cuestionable. El participante F\_1 obtiene valores cuestionables de sesgo para todas las concentraciones excepto c1 y c2 para la que obtiene un valor satisfactorio.



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

### 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 O<sub>3</sub>.



c1	x* = 171,92	EA	ER
A_1	171,55	0,37	0,2%
B_1	175,50	-3,58	-2,1%
C_1	172,43	-0,51	-0,3%
D_1	172,96	-1,04	-0,6%
E_1	185,11	-13,19	-7,7%
F_1	165,06	6,86	4,0%

Tabla 28. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c1 de O<sub>3</sub> (171,92 nmol/mol)

c2	x* = 92,29	EA	ER
A_1	91,91	0,38	0,4%
B_1	93,67	-1,38	-1,5%
C_1	92,32	-0,03	0,0%
D_1	92,66	-0,37	-0,4%
E_1	99,07	-6,78	-7,3%
F_1	88,88	3,41	3,7%

Tabla 29. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c2 de O<sub>3</sub> (92,29 nmol/mol)



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--



c3	x* = 135,22	EA	ER
A_1	136,07	-0,85	-0,6%
B_1	137,89	-2,67	-2,0%
C_1	135,45	-0,23	-0,2%
D_1	135,33	-0,11	-0,1%
E_1	145,81	-10,59	-7,8%
F_1	130,22	5,00	3,7%

Tabla 30. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c3 de O<sub>3</sub> (135,22 nmol/mol)

c4	x* = 76,81	EA	ER
A_1	76,84	-0,03	0,0%
B_1	77,95	-1,14	-1,5%
C_1	76,98	-0,17	-0,2%
D_1	77,30	-0,49	-0,6%
E_1	82,48	-5,67	-7,4%
F_1	74,28	2,53	3,3%

Tabla 31. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c4 de O<sub>3</sub> (76,81 nmol/mol)



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

c5	x* = 206,59	EA	ER
A_1	209,34	-2,75	-1,3%
B_1	211,65	-5,06	-2,4%
C_1	207,28	-0,69	-0,3%
D_1	210,85	-4,26	-2,1%
E_1	223,44	-16,85	-8,2%
F_1	199,25	7,34	3,6%

Tabla 32. – Sesgo y error relativo de los participantes para la concentración c5 de O<sub>3</sub> (206,59 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 O<sub>3</sub> ensayadas.

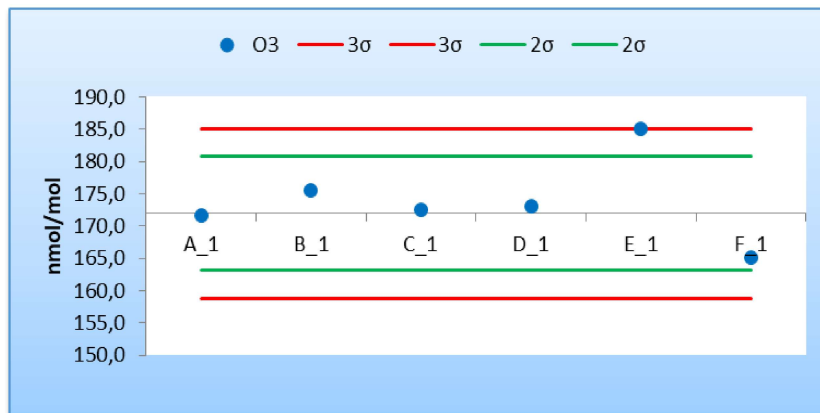




Figura 7 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c1 de O<sub>3</sub> (171,92 nmol/mol)



 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p> <p>Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p>INFORME FINAL DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	---	--

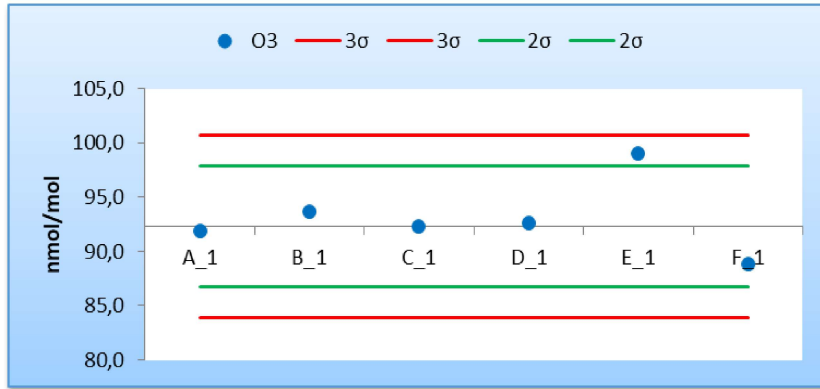


Figura 8 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c2 de O<sub>3</sub> (92,29 nmol/mol)

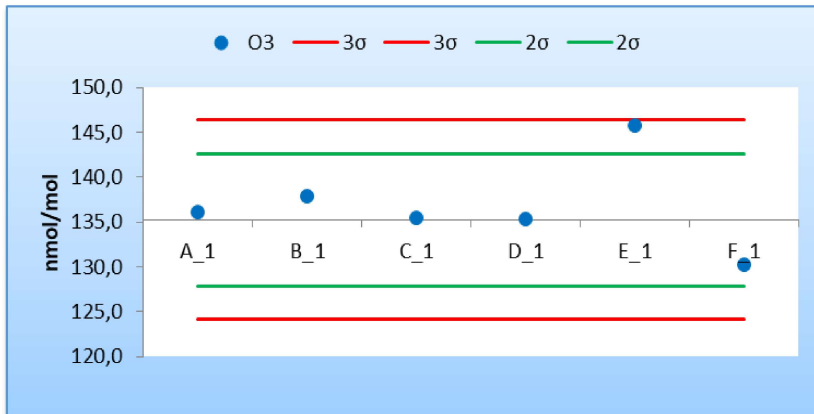




Figura 9 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c3 de O<sub>3</sub> (135,22 nmol/mol)



 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES Laboratorio Nacional de Referencia (RD 102/2011 de 28 de enero)</p>	<p><b>INFORME FINAL DEL IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
--	--	--

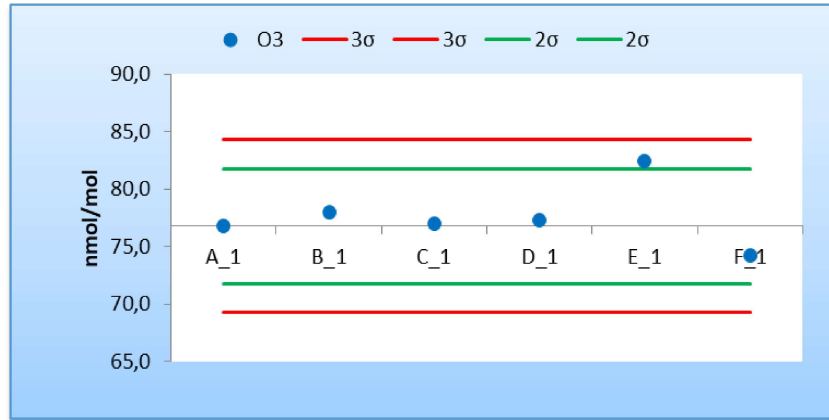


Figura 10 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c4 de O<sub>3</sub> (76,81 nmol/mol)

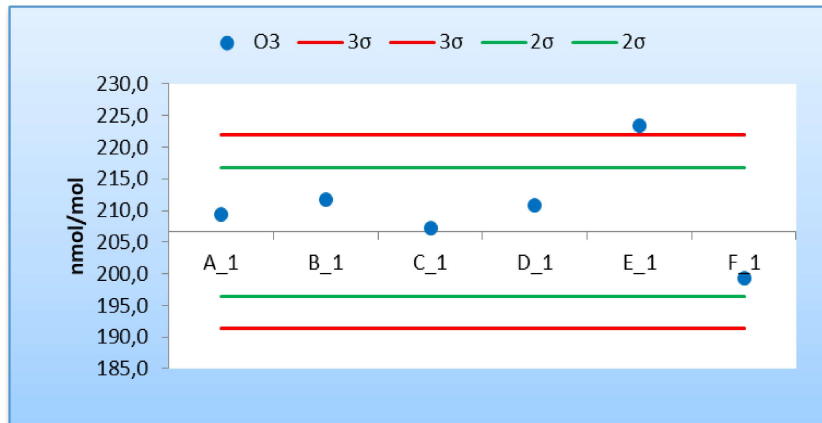




Figura 11 - Resultados y cumplimiento de los criterios de aceptación de sesgo de los laboratorios participantes para la concentración c5 de O<sub>3</sub> (206,59 nmol/mol)



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

La tabla 33, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de sesgo en la intercomparación de O<sub>3</sub>.

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

Tabla 34.- Resultados de sesgo obtenidos por los participantes para las distintas concentraciones de O<sub>3</sub> ensayadas

Los participantes A\_1, B\_1, C\_1, D\_1 y F\_1 obtienen valores satisfactorios de sesgo para todas las concentraciones. El participante E\_1 obtiene valores cuestionables de sesgo para todas las concentraciones, excepto la c5 para la que obtiene un valor No satisfactorio.

## 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<sub>i</sub> es la concentración informada por cada participante, en nmol/mol.
- c<sub>i</sub> 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<sub>ci</sub> es la incertidumbre típica del valor asignado
- u<sub>x</sub> es la incertidumbre típica del valor asignado, en nmol/mol.

Los criterios establecidos para la evaluación del z' score son:

|z' score| ≤ 2: resultados satisfactorios

2 < |z' score| ≤ 3: resultados cuestionables

|z' score| > 3: resultados no satisfactorios



### 6.2.1 Monóxido de carbono

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

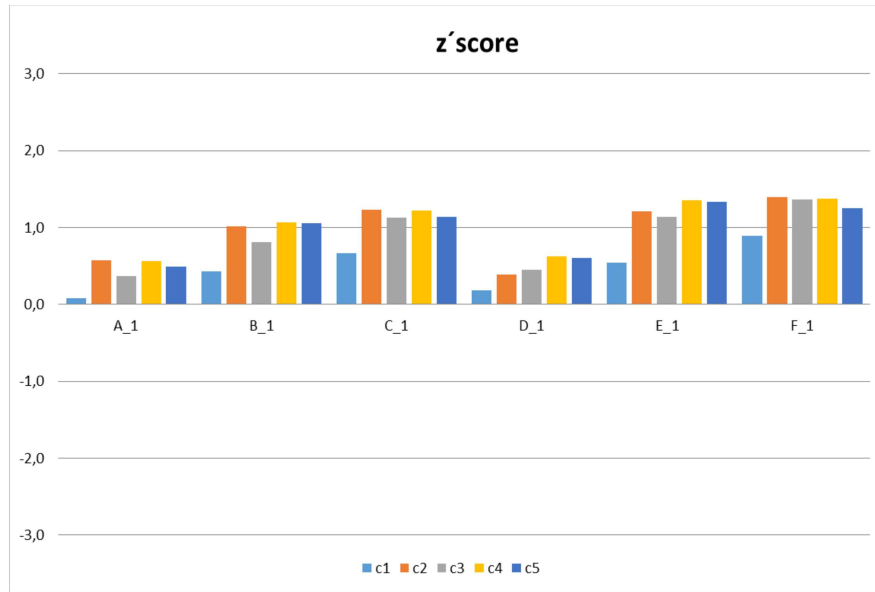


Figura 12 - Resultados de z´score para todos los participantes y todas las concentraciones de CO ensayadas

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

	c1	c2	c3	c4	c5
A_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

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

Todos los participantes obtienen valores satisfactorios de z´score para todas las concentraciones.



### 6.2.2 Ozono

Los resultados de z´score se muestran en la figura 13, para todas las concentraciones de O<sub>3</sub> ensayadas y agrupadas por participantes.

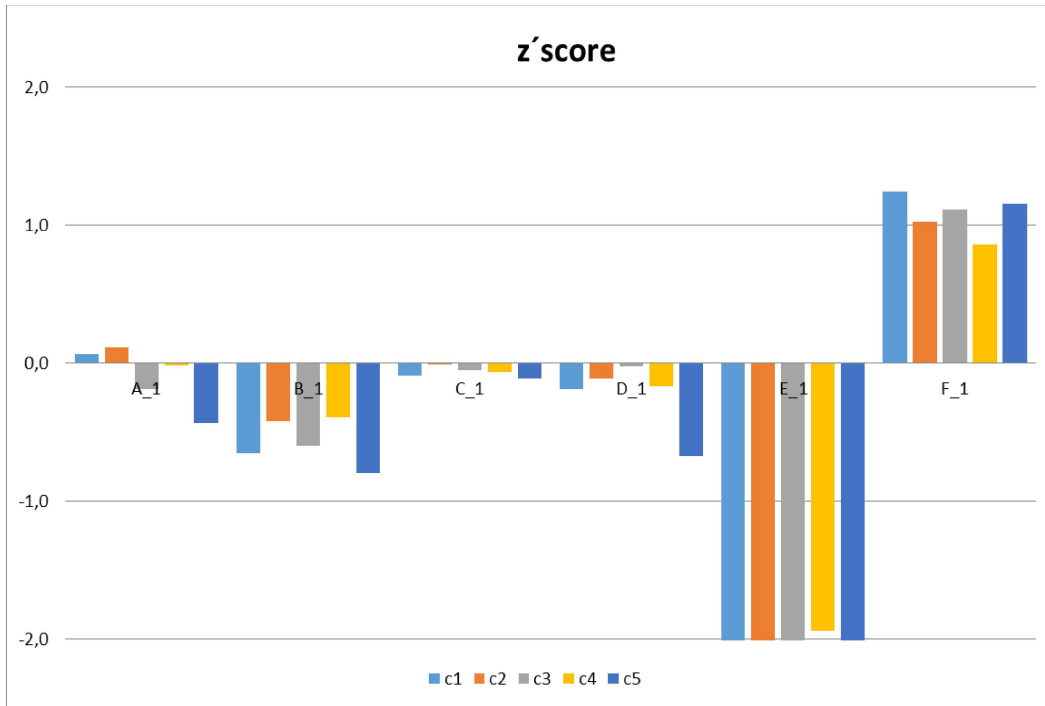




Figura 13 - Resultados de z´score para todos los participantes y todas las concentraciones de O<sub>3</sub> ensayadas

La tabla 35, muestra un resumen de los resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z´score en la intercomparación de O<sub>3</sub>.

	C1	C2	C3	C4	C5
A_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
E_1	Cuestionable	Satisfactorio	Cuestionable	Satisfactorio	Cuestionable
F_1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

Tabla 35.- Resultados obtenidos por los distintos participantes para el valor de z´score en la intercomparación de O<sub>3</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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

Todos los participantes obtienen valores de z`score satisfactorios para todas las concentraciones, excepto el E\_1 que obtiene valores cuestionables para las concentraciones c1, c3 y c5.

### 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 carbono

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
<b>A_1</b>	0,0	0,3	0,2	0,3	0,2
<b>B_1</b>	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4
<b>C_1</b>	0,4	0,6	0,6	0,5	0,5
<b>D_1</b>	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
<b>E_1</b>	0,3	0,7	0,6	0,7	0,8
<b>F_1</b>	0,4	0,6	0,6	0,5	0,4

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

Todos los participantes obtienen valores de  $E_n \leq 1,0$  en todos los casos.

En la figura 14, se muestra el sesgo de cada participante  $|x_i - c_i|$  con respecto al denominador de la ecuación del estadístico  $E_n$ . Dicho gráfico, permite observar de manera rápida qué laboratorios obtienen resultados satisfactorios (los laboratorios, en los que las barras de error toquen el eje de abscisas se corresponderán con valores de  $E_n \leq 1,0$  y por tanto satisfactorios).

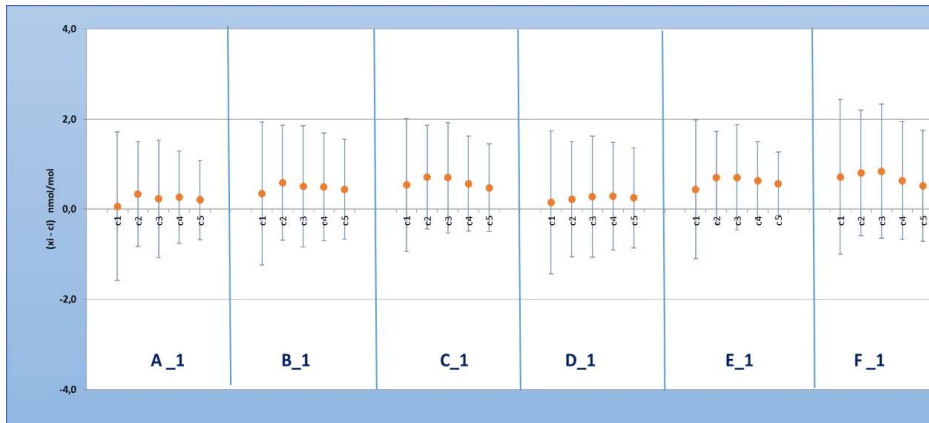




Figura 14.- Representación gráfica del sesgo de cada participante  $|x_i - c_i|$  con respecto al denominador de la ecuación del estadístico  $E_n$  para las concentraciones de CO

### 6.3.2 Ozono



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

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_1	0,0	0,0	-0,1	0,0	-0,2
B_1	-0,3	-0,1	-0,3	-0,1	-0,4
C_1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1
D_1	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,3
E_1	-1,0	-1,0	-1,0	-0,9	-1,1
F_1	0,5	0,6	0,7	0,5	0,8

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

Todos los participantes obtienen valores de  $E_n \leq 1,0$  en todos los casos, excepto el participante E\_1 que obtiene un valor de  $E_n > 1$  para la concentración c5.

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

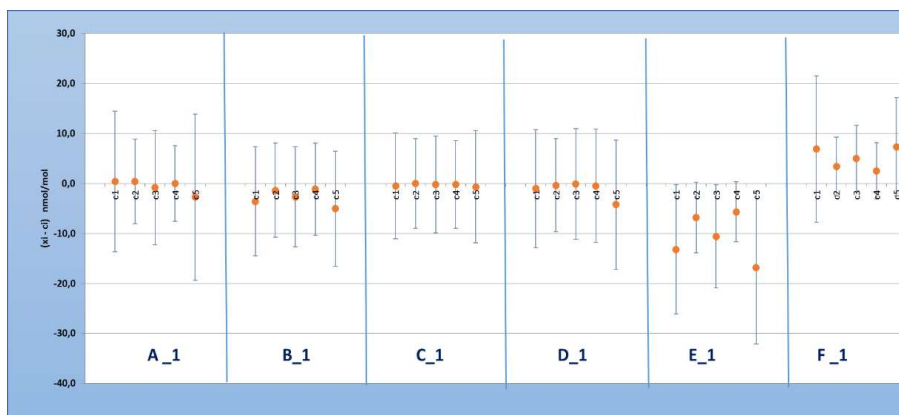




Figura 15.- Representación gráfica del sesgo de cada participante  $|x_i - c_i|$  con respecto al denominador de la ecuación del estadístico  $E_n$  para las concentraciones de  $O_3$

#### 6.4 Interpretación de los resultados



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

Para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación a partir de los estadísticos  $z'$  score y  $E_n$ , se ha desarrollado el siguiente diagrama, en el que se establecen 6 categorías (a1 a a6), definidas como:

- a1: resultados completamente satisfactorios ( $z'$  score satisfactorio y  $E_n$  satisfactorio).
- a2: resultados satisfactorios ( $z'$  score satisfactorio), pero  $E_n$  no satisfactorio. El valor de la incertidumbre podría estar subestimado.
- a3: resultados cuestionables ( $z'$  score cuestionable), y  $E_n$  satisfactorio. La incertidumbre informada podría estar sobreestimada.
- a4: resultados cuestionables ( $z'$  score cuestionable), y  $E_n$  no satisfactorio.
- a5: resultados no satisfactorios ( $z'$  score no satisfactorio), y  $E_n$  satisfactorio. La incertidumbre informada podría estar sobreestimada.
- a6: resultados no satisfactorios ( $z'$  score y  $E_n$  no satisfactorios).

La figura 16 muestra el diagrama de categorías establecido para evaluar los resultados de la intercomparación:

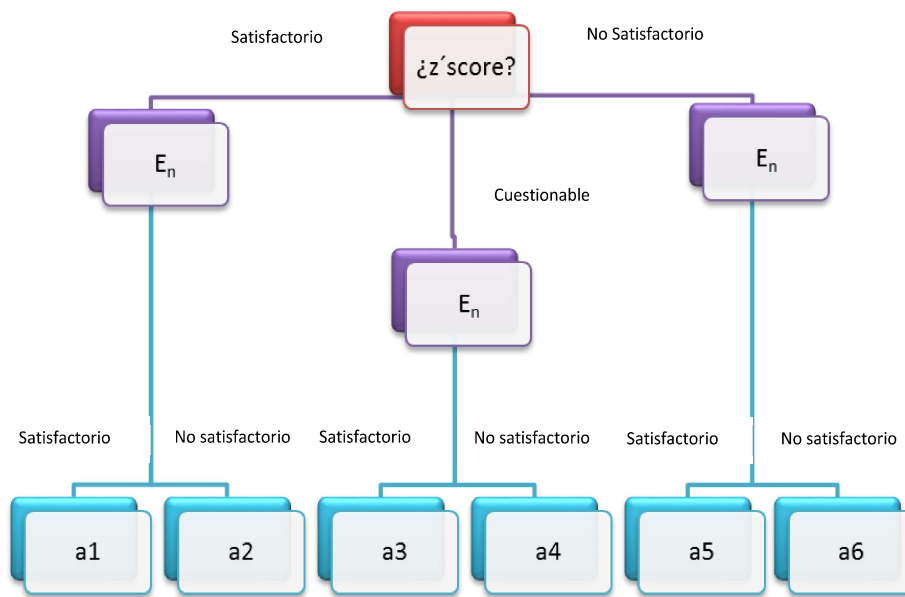




Figura 16.- Diagrama para la evaluación de los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación

#### 6.4.1 Monóxido de carbono



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

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

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


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

Todos los participantes obtienen para CO resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en un adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos.

**6.4.2 Ozono**

La tabla 39, muestra la categoría obtenida por cada participante para cada una de las concentraciones de O<sub>3</sub> 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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--



Laboratorio participante	Nivel de concentración	Categoría obtenida
A_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
B_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
C_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
D_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
E_1	c1	a1
	c2	a1
	c3	a1
	c4	a1
	c5	a1
F_1	c1	a3
	c2	a1
	c3	a3
	c4	a1
	c5	a4

Tabla 39.- Interpretación de los resultados obtenidos por cada participante para O<sub>3</sub>

Los participantes A\_1, B\_1, C\_1, D\_1 y E\_1 obtienen para O<sub>3</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 E\_1 obtiene para O<sub>3</sub> resultados cuestionables (z' score cuestionable) y En satisfactorio (a3) para las concentraciones c1, c3, y c5, lo cual indica que la incertidumbre informada podría estar sobreestimada. Para la concentración c4 obtiene resultados cuestionables (z' score cuestionable), y En no satisfactorio (a4).

**7 CONCLUSIONES**



 <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 IV EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DE OZONO Y MONÓXIDO DE CARBONO. GRUPO 1. (2025)</b></p>	 <p>Instituto de Salud Carlos III</p>
---	--	--

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

- Todos los participantes obtienen para CO, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en un adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos.

A partir de los resultados del ejercicio de intercomparación de O<sub>3</sub> y de acuerdo con el modelo para la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación de O<sub>3</sub> a partir de los estadísticos  $z'$ score y  $E_n$ , se concluye que:

- Los participantes A\_1, B\_1, C\_1, D\_1 y E\_1 obtienen para O<sub>3</sub>, resultados completamente satisfactorios (a1), lo cual se traduce, en un adecuado desempeño teniendo en cuenta la desviación típica objetivo del ejercicio de intercomparación y en una adecuada compatibilidad del valor medido por los participantes y el valor asignado, considerando la incertidumbre de medida de ambos.
- El participante F\_1 obtiene la calificación a3 para las concentraciones c1 y c3; y a4 para la concentración c5. La incertidumbre podría estar sobrestimada.

## 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: 20 de noviembre de 2025

Firmado por DE MIGUEL  
GOMEZ JOSE MIGUEL -  
\*\*\*3426\*\* el día  
20/11/2025 con un  
certificado emitido por

Fdo.: José Miguel de Miguel Gómez  
Responsable Técnico

Fdo.: Dra. Ana Isabel Cañas Portilla  
Directora CNSA

EI 01/2025 (G1)

Página 42 | 42

