



Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Diseño de un sistema de aseguramiento de la calidad de ensayos de inmisión en aire ambiente

Autor/a:

Natalia Losada Serrano

Directores/as:

Jose Antonio González Marcos

Jon Iñaki Álvarez Uriarte

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	1
1.1.1	Definición, origen y evolución.....	1
1.1.2	Marco Histórico de la contaminación atmosférica en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV).....	2
1.2	CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS	3
1.2.1	Definición y clasificación.....	3
1.2.2	Óxidos de nitrógeno (NO _x)	3
1.2.3	Materia particulada de diámetro inferior a 10 µm (PM ₁₀).....	3
1.3	RED DE CALIDAD DEL AIRE DE LA CAPV	4
1.3.1	Métodos de medida de contaminantes atmosféricos	6
1.4	SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE ENSAYOS.....	6
1.4.1	Real Decreto 102/2011	7
1.4.2	Norma Española UNE-EN ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración	8
2.	OBJETIVOS.....	10
3.	EQUIPOS, MATERIALES Y METODOLOGÍA	11
3.1	EQUIPOS	11
3.1.1	Analizador automático de NO _x	11
3.1.2	Captadores automáticos de PM ₁₀	12
3.2	MATERIALES.....	15
3.2.1	Analizador automático de NO _x	15
3.2.2	Captadores automáticos de PM ₁₀	16
3.3	METODOLOGÍA.....	16
3.3.1	Analizador automático de NO _x	16
3.3.2	Captadores automáticos de PM ₁₀	18
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
4.1	ANALIZADOR AUTOMÁTICO DE NO _x POR QUIMILUMINISCENCIA	21
4.2	ANALIZADORES AUTOMÁTICOS DE PM ₁₀	32
4.2.1	Analizador automático de PM ₁₀ por microbalanza oscilante	32
4.2.2	Analizador automático de PM ₁₀ por atenuación beta.....	34
5.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	36

5.1	RESUMEN	36
5.2	CONCLUSIONES.....	36
6.	NOMENCLATURA	38
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

1.1.1 Definición, origen y evolución

La atmósfera, del griego *atmos* (vapor) y *sphaira* (globo), que rodea a la tierra es una envolvente gaseosa de espesor de unos 2.000 km. Está dividida en regiones: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera o ionosfera y exosfera, en la que se encuentra también la magnetosfera; cada una de ellas posee diferentes propiedades relativas como la densidad, temperatura, tipo de actividad química que tiene lugar o energía de radiación incidente. La capa más próxima a la superficie de la tierra es la troposfera, en ella respiramos y se dan los fenómenos meteorológicos que determinan el clima. También es donde se generan la mayoría de los fenómenos de contaminación atmosférica.

Se puede definir la contaminación atmosférica como la impurificación de la atmósfera por inyección y permanencia temporal en ella de materias gaseosas, líquidas o sólidas o radiaciones ajenas a su composición natural o en proporción superior a aquella.

Es interesante resaltar dos aspectos de esta definición: por un lado, se consideran agentes contaminantes no sólo las sustancias materiales, cualquiera que sea su estado de agregación, sino también las radiaciones ajenas a las naturales. Por otro, para que una sustancia sea considerada como contaminante, no es necesario que su identidad sea distinta a la de cualquiera de los componentes naturales del aire, es suficiente con que su proporción no sea la natural. (Orozco y cols., 2003)

La contaminación del aire inicia su debut desde que el hombre aparece hace algo más de 2 millones de años, quien en la lucha por la supervivencia alteraba los ecosistemas. Esto se acrecienta cuando descubre el fuego y por ende la principal causa de la contaminación: la combustión. Cuando un combustible se combina con oxígeno del aire, produce calor, luz, dióxido de azufre y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible, una incorrecta relación entre el combustible y el aire, o las temperaturas de combustión demasiado altas o demasiado bajas son causa de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, cenizas finas e hidrocarburos no quemados, todos ellos contaminantes del aire.

La contaminación atmosférica también puede tener origen natural. Procesos naturales, como por ejemplo incendios forestales, descomposición de la vegetación. Tormentas de polvo y erupciones volcánicas siempre han contaminado el aire. A pesar de que la producción mundial de muchos de los gases y materias particuladas, reconocidos como contaminantes es mucho mayor cuando procede de fuentes naturales que cuando procede de fuentes producidas por el hombre, la distribución y dispersión globales de dichos contaminantes resultan en concentraciones promedio de bajo valor. Mediante la precipitación, oxidación y absorción en los océanos y el suelo, la atmósfera se puede limpiar por si sola si se le da el tiempo suficiente. (Kenneth y Cecil, 2006)

Una descripción detallada de la evolución de la contaminación atmosférica a lo largo de la historia es realizada por Kenneth y Cecil (2006), quienes aportan una visión desde el siglo XIII hasta el siglo XX y explican los mayores incidentes de contaminación atmosférica en este periodo entre los que cabe destacar el episodio de 1952 en Londres, cuando una capa de niebla fuente de la contaminación atmosférica (smog), cubrió la ciudad durante cinco días.

Siendo el hombre consciente de la presencia de contaminación atmosférica a lo largo de la historia, también ha tratado de establecer una legislación para el control de la misma. Una detallada visión de la evolución de la legislación en lo que a contaminación atmosférica se refiere es también aportada por Kenneth y Cecil (2006). Los grandes cambios en la legislación surgieron a raíz del previamente mencionado incidente de Londres, y así en 1956 se aprobó la Ley del Aire Limpio en Reino Unido, y en 1963 en los Estados Unidos. Esta ley ha sido enmendada en 1970, 1977 y 1990, y ha servido de modelo para la legislación antipolución de otros muchos países.

La legislación moderna sobre contaminación tiene como puntos principales fijar unos estándares de calidad del aire, establecer unos máximos para las emisiones industriales, de vehículos... etc., regular la composición de combustibles y ciertos procesos industriales, definir criterios para declarar emergencias, crear y regular redes de vigilancia, definir métodos de referencia para la medida de los distintos contaminantes y establecer sanciones para las infracciones de las normas establecidas. (Meléndez, 2004)

1.1.2 Marco Histórico de la contaminación atmosférica en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV)

La preocupación por la problemática de la contaminación atmosférica en la CAPV tuvo su hito más emblemático en Octubre de 1968 con los famosos episodios de Erandio, en los que a las malas condiciones ambientales provocaron numerosas manifestaciones populares. A raíz de estos sucesos se iniciaron las primeras mediciones en la zona en 1970.

La promulgación de la Ley 38/1972 de Protección del Medio Ambiente Atmosférico y el Decreto 833/1975, cubrieron el vacío legal que existía catalizando el proceso del control de la calidad del aire, en una zona de topografía compleja y rodeada de costa.

En este tiempo, en el entorno del Gran Bilbao, se encontraban instaladas una siderurgia integral, dos centrales térmicas, plantas de sulfúrico a partir de tostación de piritas, una refinería, varias empresas químicas, cementeras, vidrieras y similares. A lo que se sumaba un conglomerado urbano-industrial con cerca de un millón de habitantes y un tráfico cada día más intenso.

A raíz de la declaración del Gran Bilbao como zona de atmósfera contaminada en diciembre de 1977, como consecuencia de este entorno de exhaustiva actividad industrial, se fueron intensificando las medidas de control y las acciones correctoras. Cabe destacar al respecto el Plan de Saneamiento Atmosférico del Gran Bilbao en 1978.

A partir de la aprobación del Estatuto de Autonomía del País Vasco, las autoridades autonómicas asumen sus competencias medioambientales y lideran la gestión de la calidad del aire en el territorio del País Vasco al ser transferido a la red automática de la Corporación Administrativa del Gran Bilbao en 1981. Una vez consolidado el Control de la Calidad del Aire en el Bajo Nervión-Ibaizábal se vio la necesidad de ampliar este al resto del territorio de la CAPV.

A partir del año 2000 se empezaron a medir nuevos contaminantes como los compuestos orgánicos volátiles (COV) y se incorporaron nuevas unidades móviles. En los años 2005 a 2012 se realizaron varios Planes de mejora de calidad del aire en diversas comarcas del territorio y hasta la fecha se han realizado diversos estudios de calidad.

1.2 CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

En este apartado se hará una breve definición y clasificación de los contaminantes atmosféricos, y a continuación, se hablará de los dos contaminantes en los que se centrará este trabajo.

1.2.1 Definición y clasificación

En base a la definición de contaminación atmosférica dada anteriormente, se entiende que una sustancia es considerada contaminante o no en función de los efectos que produce sobre sus receptores. Se consideran contaminantes aquellas sustancias que pueden dar lugar a un riesgo o daño para las personas o bienes en determinadas circunstancias. (Kenneth, 2006)

De acuerdo con Manahan (2007), los contaminantes primarios en la atmósfera son aquellos que se emiten directamente. Normalmente son de mayor importancia los contaminantes secundarios, que se forman por medio de procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o incluso sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Generalmente, los contaminantes secundarios son producidos por la tendencia natural de la atmósfera a oxidar los gases traza en ella.

Este trabajo se va a centrar en dos contaminantes, los óxidos de nitrógeno (NO_x) y la materia particulada de diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}). Se han seleccionado estos dos contaminantes ya que la Organización Mundial de la Salud (OMS) los identifica entre los más perjudiciales y ofrece directrices sobre ellos junto con el ozono (O_3) y el dióxido de azufre (SO_2). Se ha considerado oportuno elegir un contaminando sólido, PM_{10} , y otro gaseoso, NO_x ; la elección del NO_x de entre los contaminantes gaseosos se debe a su principal procedencia, tráfico urbano, y su mayor incidencia sobre el tracto respiratorio del ser humano.

1.2.2 Óxidos de nitrógeno (NO_x)

Los tres óxidos de nitrógeno normalmente encontrados en la atmósfera son el óxido nitroso (N_2O), el óxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). La química de los óxidos de nitrógeno y otras especies nitrogenadas reactivas es muy importante en la atmósfera en ámbitos como la formación del smog fotoquímico, la producción de lluvia ácida y el agotamiento del ozono estratosférico, puede encontrarse más información en la publicación de Crawford y cols. (2003).

En especial, el NO y el NO_2 son muy importantes en cuanto a la contaminación del aire. Estos gases entran en la atmósfera desde fuentes naturales y procesos biológicos y desde fuentes contaminantes. Estas últimas pueden dar lugar a concentraciones de NO_2 regionalmente altas, que pueden causar el deterioro severo de la calidad del aire. (Manahan, 2007)

1.2.3 Materia particulada de diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10})

La materia particulada, también conocida como contaminación particulada y designada como PM (del inglés "Particulate matter"), es una mezcla compleja de partículas extremadamente pequeñas y líquidos suspendidos. La materia particulada está compuesta de un gran número de componentes, incluyendo ácidos (como nitratos y sulfatos), compuestos orgánicos, metales y partículas de polvo u hollín.

El tamaño de las partículas está directamente relacionado con su capacidad para causar problemas de salud. La EPA (Environmental Protection Agency) considera partículas de 10

µm de diámetro o menores, porque esas son generalmente las capaces de atravesar la garganta y la nariz y llegar a los pulmones. Una vez inhaladas, estas partículas pueden afectar al corazón y los pulmones y causar graves problemas de salud. La EPA divide las partículas en dos categorías:

- Partículas inhalables gruesas: tienen un diámetro superior a 2,5 µm y menor a 10 µm.
- Partículas finas: tienen un diámetro inferior a 2,5 µm.

La fuente de las partículas es natural en más del 80% de los casos. En cuanto al origen antropogénico, las fuentes emisoras de partículas son diversas, pudiéndose citar como más importantes la emisión de partículas por procesos de combustión y las pérdidas en procesos industriales, tales como industrias cementeras, canteras, minerías y otras afines.

La contaminación por partículas origina importantes efectos sobre los seres vivos. En el caso de los animales y el ser humano las partículas actúan sobre el sistema respiratorio, penetrando en los pulmones; el mayor o menor poder de penetración y depósito depende del tamaño de las mismas. En el caso de las plantas las partículas se depositan sobre las hojas y taponan los estomas, lo que interfiere en la función clorofílica e impide un desarrollo normal de la planta. Las partículas también afectan a los materiales, aumentando la velocidad de corrosión de los mismos. Y por último, también es importante nombrar el efecto de disminución de la visibilidad causado por las partículas, provocada por los fenómenos de absorción originados a causa de su presencia en la atmósfera en forma de dispersiones coloidales. (Orozco y cols., 2003)

1.3 RED DE CALIDAD DEL AIRE DE LA CAPV

El objetivo de las redes de control de la calidad del aire es medir, registrar y procesar el estado de la calidad del aire para que posteriormente se pueda evaluar y gestionar. La información de esta monitorización junto a los datos de los inventarios de emisiones y los modelos predictivos son la base para poder gestionar la calidad del aire en un territorio. En este proceso el primer objetivo es obtener datos fiables para la realización de estudios de calidad del aire y su efecto sobre la salud.

La Red de Control de Calidad del Aire (RCA) de la CAPV es un instrumento para controlar y vigilar los niveles de contaminación que da cumplimiento a la obligación que tienen las Comunidades Autónomas de evaluar la calidad del aire en su territorio. Esta Red dispone de analizadores y sensores que miden los contaminantes que marca la normativa en materia de calidad del aire.

La norma de referencia en lo relativo a la calidad del aire es el Real Decreto 102/2011. Establece los objetivos a alcanzar para los principales contaminantes presentes en el aire y regula la gestión de la calidad del aire en términos de cómo hay que medir, evaluar, que información hay que suministrar a la población y las actuaciones en caso de sobrepasar determinados valores de concentración.

Los contaminantes que tienen valores objetivo para la protección de la salud son: dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), partículas con diámetro inferior a 10 micras (PM₁₀), partículas con diámetro inferior a 2,5 micras (PM_{2,5}), monóxido de carbono (CO), ozono (O₃), benceno (C₆H₆), plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd), níquel (Ni), benzo(a)pireno (B(a)P).

Además de esos contaminantes desde la Red de Calidad del Aire de la CAPV también se miden otros para los cuales no se han establecido valores objetivo para la protección de la salud, como los óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos orgánicos volátiles (COVs), metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). También se miden parámetros meteorológicos como velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, presión, radiación y precipitación.

Para hacer la evaluación de la calidad del aire en el territorio de la CAPV se divide el mismo en 8 zonas, conforme a los requerimientos de la normativa vigente. La mayoría de los contaminantes (SO_2 , NO_2 , PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, CO y O_3) se miden en todas las zonas del territorio y en el caso del benceno, los metales pesados y benzo(a)pireno las estaciones de medida son menos ya que la evaluación se hace de forma global para toda la CAPV.

La Red de Control de calidad del Aire está integrada por estaciones que se disponen por todo el territorio vasco, actualmente hay 51 estaciones, de las cuales 13 pertenecen a actividades industriales. Estas estaciones permiten medir la contaminación de fondo en condiciones naturales, la calidad del aire en zonas urbanas y también entornos industriales.

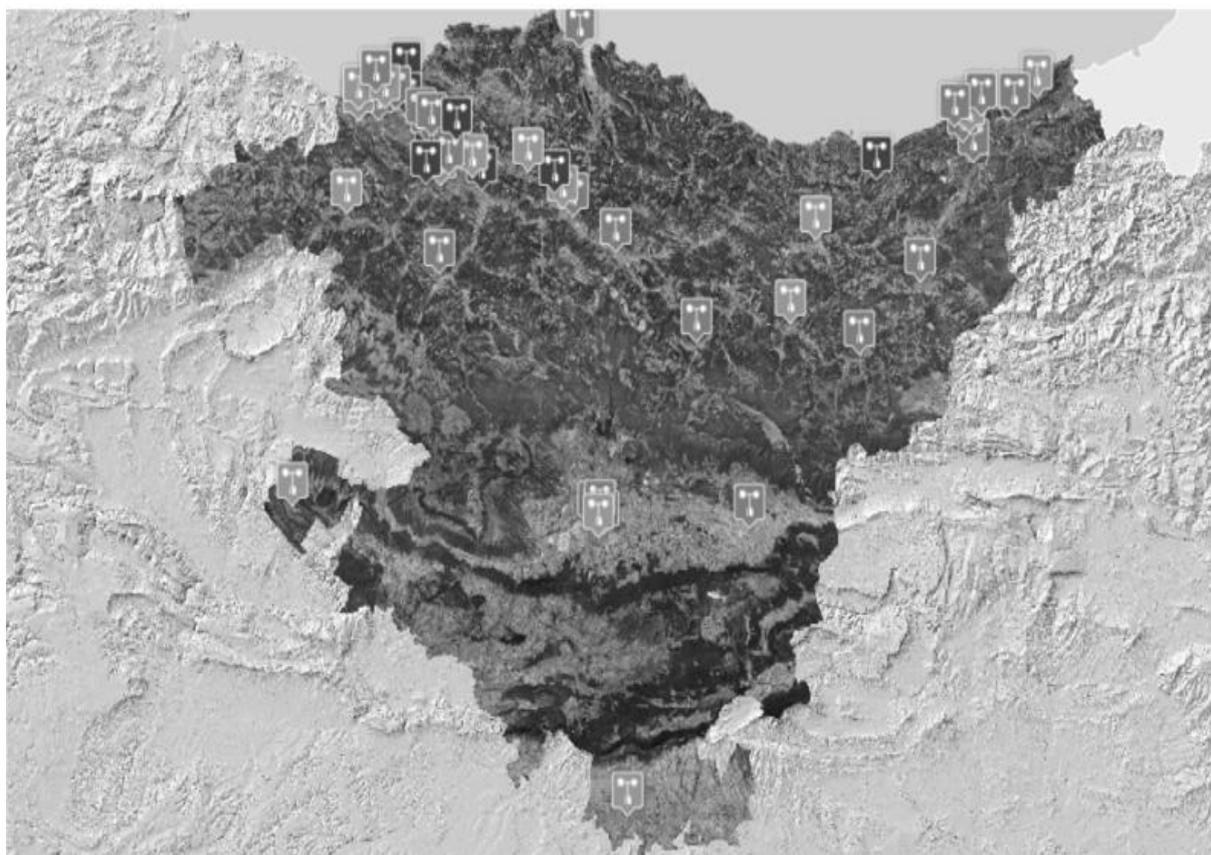


Figura 1.- Distribución de las estaciones de medición de contaminación atmosférica en el territorio de la CAPV.

1.3.1 Métodos de medida de contaminantes atmosféricos

Para la determinación de concentraciones de contaminantes atmosféricos, las redes de vigilancia de la contaminación atmosférica utilizan métodos que pueden ser clasificados en dos grandes bloques:

a) Métodos en continuo automatizados

Son los aplicados por equipos que realizan la medida en continuo a partir de la atmósfera circundante a la cabina que es muestreada. En general, utilizan equipos que son controlados incluyendo operaciones de ajuste, calibración y verificación.

b) Métodos en discontinuo

Son los que se realizan una toma de muestra que es trasladada al laboratorio, para su análisis y procesamiento.

Ambos métodos se pueden clasificar en métodos químicos y físicos en función del tipo de técnica empleada en el análisis.

1.3.1.1 Validación de los métodos de análisis de contaminantes atmosféricos

Las redes de contaminación atmosférica tienen la obligación de utilizar los métodos de referencia descritos en el Anexo VII del Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, o equivalentes, para la realización de sus mediciones.

En el caso del NO_x , el método de referencia viene dado por la norma UNE-EN 14211:2006, siendo el principio del método de análisis en continuo la quimioluminiscencia. En el apartado 8 de esta norma se muestra el procedimiento a seguir para la aprobación de los analizadores continuos de NO_x .

Para la PM_{10} , el método se da en la norma UNE-EN 12341:1999, se basa en la gravimetría, siendo captada la materia por captadores de alto o bajo volumen y depositada en filtros que son pesados posteriormente, el proceso es por tanto discontinuo, y por ello la norma incluye también procedimiento para establecer su equivalencia con los métodos en continuo. La aprobación del método continuo se consigue por intercomparación con el método discontinuo.

Desde este punto de vista puede considerarse que no existe una obligación formal de realizar la denominada validación, ya que los métodos han demostrado aptitud para el uso. Sin embargo, es necesario verificar en la instalación concreta y con los equipos existentes que se obtienen valores de medidas con trazabilidad y se cumplen los objetivos de calidad respecto a incertidumbre establecidos en el Real Decreto 102/2011.

1.4 SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE ENSAYOS

El concepto de calidad ha evolucionado en el último siglo a medida que evolucionaba la industria, los métodos de producción y las relaciones con el cliente. Igualmente ha evolucionado el modo de gestionarla.

En la medida en que cambiaba el concepto de calidad, cambiaba el modo de gestionarla. La calidad moderna nació con la Inspección, en la que se verificaban los artículos producidos para asegurar que cumplían con los requisitos. Posteriormente, se inició el control estadístico

de procesos, donde se medían las tendencias de los procesos fundamentalmente para ahorrar costes, dado que ya no era necesario inspeccionar todos los productos.

Posteriormente nació el Aseguramiento de la calidad, que conlleva un enfoque preventivo y está orientado a asegurar que los productos se producen de manera conforme a los requisitos “a la primera”. Por último, surge la Gestión de la calidad según la cual, la calidad debería tratar de satisfacer los requisitos del cliente y mejorar continuamente la eficacia y eficiencia de la organización.

1.4.1 Real Decreto 102/2011

El Real Decreto 102/2011, relativo a la mejora de la calidad del aire, establece la necesidad por parte de las redes de disponer de un sistema de garantía y control de la calidad de su proceso, es decir, hay que garantizar que el dato sea de calidad y que se obtiene siguiendo unos estándares establecidos.

A continuación se muestran los criterios de calidad establecidos para NO_x y PM_{10} según el Anexo I de este Real Decreto:

Tabla 1.-Límites de concentración impuestos al NO_x .

Límite	Anual	Horario
Valor límite, nmol/mol	21	104

Tabla 2.- Límites de concentración impuestos a la PM_{10} .

Límite	Anual	Horario
Valor límite, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	40	50

En el Anexo V de este Real Decreto se muestran los objetivos de calidad de los datos de calidad del aire. A continuación se muestran las incertidumbres exigidas para la medida de NO y PM_{10} :

Tabla 3.- Incertidumbre exigida a la medida.

Elemento	NO_x	PM_{10}
Incertidumbre en medición fija, %	15	25

Se recogen además en el Anexo V de este Real Decreto una serie de garantías que las autoridades y organismos competentes deben cumplir con el fin de asegurar la exactitud de las mediciones y el cumplimiento de los objetivos de calidad de los datos:

1. 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 este Real Decreto y en conformidad con los requisitos de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

2. Asegurarse de que las instituciones responsables del funcionamiento de las redes y las estaciones individuales dispongan de un sistema de garantía y control de la calidad que incluya un mantenimiento periódico dirigido a asegurar la exactitud de los instrumentos de medición.
3. Asegurar el establecimiento de un proceso de garantía y control de calidad para las actividades de compilación y comunicación de datos y la participación activa de las instituciones designadas para esa tarea en los programas afines de garantía de la calidad de la comunidad.

1.4.2 Norma Española UNE-EN ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración

Cuando se selecciona un servicio de ensayos, calibración o medición es necesario asegurarse de que el laboratorio puede proporcionarle resultados consistentes, exactos y fiables. Que el laboratorio pueda hacerlo o no, depende de su competencia técnica al realizar el trabajo. La competencia técnica de un laboratorio se basa en un número de factores: personal cualificado, con los conocimientos, habilidades, experiencia y juicio profesional necesarios; equipos adecuados, debidamente mantenidos y calibrados; unas instalaciones y condiciones ambientales apropiadas; prácticas de muestreo, transporte, y manipulación adecuadas; procedimientos de ensayo, medición y calibración; una sistemática adecuada de registro y emisión de resultados y procedimientos adecuados de control de la calidad.

La manera en la que el laboratorio asegura que posee estos atributos y garantiza resultados de los servicios de ensayos, medición o calibración fiables, es siendo un laboratorio acreditado bajo la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 por una entidad de acreditación integrante de los Acuerdos de Reconocimiento de ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation).

Esta Norma Internacional, que se editó por primera vez en 1999, contiene todos los requisitos que tienen que cumplir los laboratorios de ensayo y calibración si desean demostrar que poseen un sistema de gestión, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

Con el creciente uso de los sistemas de gestión aumenta la necesidad de asegurar que los laboratorios que forman parte de organizaciones mayores o que ofrecen otros servicios funcionan de acuerdo con un sistema de gestión de calidad que se considera que cumple la Norma ISO 9001, así como esta Norma Internacional.

Por ello la Norma incorpora todos aquellos requisitos de la Norma ISO 9001 que son pertinentes al alcance de los servicios de ensayo y de calibración cubiertos por el sistema de gestión del laboratorio. Los laboratorios de ensayo y de calibración que cumplen esta Norma Internacional funcionarán, por tanto, también de acuerdo con la Norma ISO 9001.

La aceptación de los resultados de ensayo y calibración entre países debería resultar más fácil si los laboratorios cumplen esta Norma Internacional y obtienen la acreditación de organismos que han firmado acuerdos de reconocimiento mutuo con organismos equivalentes que utilizan esta Norma Internacional entre otros países. El uso de esta Norma internacional facilitará la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayudará al intercambio de información y experiencia, así como la armonización de normas y procedimientos.

Según el apartado 5.9 de esta Norma Internacional, que hace referencia a los requisitos técnicos para el aseguramiento de la calidad de resultados de ensayo y calibración, el laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y calibraciones llevadas a cabo. Los datos resultantes deben ser registrados de forma tal que se puedan detectar las tendencias y, cuando sea posible, se deben aplicar técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Dicho seguimiento debe ser planificado y revisado y puede incluir, entre otros los elementos siguientes:

1. El uso regular de materiales de referencia certificados o un control de la calidad interno utilizando materiales de referencia secundarios.
2. La participación en comparaciones interlaboratorios o ensayos de aptitud.
3. La repetición de ensayos o calibraciones utilizando el mismo método o métodos diferentes.
4. La repetición del ensayo o de la calibración de los objetos retenidos.
5. La correlación de los resultados para diferentes características de un ítem.

Los datos de control de calidad deben ser analizados y, si no satisfacen los criterios predefinidos, se deben tomar las acciones planificadas para corregir el problema y evitar consignar resultados incorrectos.

2. OBJETIVOS

Se establece como objetivo general del presente trabajo de fin de grado, el desarrollo y la implantación de un sistema de aseguramiento de la calidad bajo norma UNE-EN ISO/IEC 17025, siendo el alcance de la misma la estructura de la Red de Calidad del Aire de la CAPV. El sistema se desarrollará para dos contaminantes representativos, pudiendo ser extrapolable su uso al resto de contaminantes analizados en la RCA.

Para alcanzar el objetivo general establecido han de logarse los objetivos específicos que se detallan a continuación:

1. Inventario de los equipos instalados en la RCA, estableciendo el método de ensayo, el nivel de resolución y la falta de ajuste de los mismos.
2. Diseño de un plan de calibración mediante el empleo de patrones gaseosos y filtros neutros que garantice los niveles de incertidumbre establecidos en el Real Decreto 102/2011.
3. Ensayos de validación y tratamiento estadístico de los resultados derivados del ensayo con el fin de calcular la precisión, exactitud e incertidumbre de los ensayos.
4. Desarrollo de un programa de control interno, auxiliado por gráficos de control, que garantice el cumplimiento de los niveles de validación obtenidos en el método para cada serie de medidas desarrolladas.

3. EQUIPOS, MATERIALES Y METODOLOGÍA

En el siguiente apartado se trata de describir los equipos empleados en los métodos de muestreo en continuo de NO_x y PM_{10} , los materiales para realizar las operaciones necesarias para validar dichos métodos y la metodología.

3.1 EQUIPOS

3.1.1 Analizador automático de NO_x

Las medidas de concentración de NO_x se han realizado por quimiluminiscencia, con un analizador continuo de marca THERMO, modelo 42i.

La quimioluminiscencia se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno con ozono. En un analizador de quimioluminiscencia, se hace pasar el aire a través de un filtro y llega a un caudal constante a la cámara de reacción del analizador, donde se mezcla con un exceso de ozono para la determinación sólo de monóxido de nitrógeno. La radiación emitida es proporcional al número de moléculas de monóxido de nitrógeno en el volumen de detección, y por tanto proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno. La radiación emitida se filtra mediante un filtro óptico selectivo y se convierte en señal eléctrica mediante un tubo fotomultiplicador o un fotodiodo.

Para la determinación de dióxido de nitrógeno, se pasa el aire muestreado a través de un convertidor donde el dióxido de nitrógeno se reduce a monóxido de nitrógeno y se analiza del mismo modo al descrito anteriormente. La señal eléctrica del tubo fotomultiplicador o del fotodiodo es proporcional a la suma de las concentraciones de dióxido y monóxido de nitrógeno. La cantidad de dióxido de nitrógeno se calcula de la diferencia entre esta concentración y la obtenida solo de monóxido de nitrógeno (cuando el aire muestreado no ha pasado a través del convertidor).

El método de quimioluminiscencia se basa en la reacción:



Para la determinación de dióxido de nitrógeno, se convierte el dióxido de nitrógeno presente en el aire muestreado a monóxido de nitrógeno en un convertidor, como resultado de la reacción:



El NO se analiza entonces de acuerdo a las anteriores ecuaciones.

Las concentraciones de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno se miden directamente en unidades volumen/volumen (si el analizador se calibra usando un patrón volumen/volumen), puesto que la radiación emitida de la reacción quimio-luminiscente es proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno en unidades volumen/volumen. Los resultados finales se expresan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ usando factores de conversión normalizados.

Dentro del transductor de masa el aire de muestra pasa a través de un filtro hecho de fibra de cristal de borosilicato revestido de Teflón. Una microbalanza oscilante mide continuamente la masa de PM_{10} captada en el filtro, se basa en la reducción de la frecuencia de oscilación del elemento oscilante posicionado debajo del filtro. Este filtro es pesado cada dos segundos. Por diferencia entre el valor pesado y el valor real del peso del filtro (medido por el instrumento tras su instalación) se obtiene el valor de la masa de PM_{10} depositada. Estas lecturas instantáneas de masa son suavizadas exponencialmente (usando una constante de tiempo adecuada) para reducir el ruido.

El flujo de masa depositada por segundo se calcula por diferencia entre la medida actual y la medida anterior, se expresa en g/s. Este flujo másico también es suavizado exponencialmente para reducir el ruido. Finalmente, la concentración de masa es calculada dividiendo el flujo másico entre el caudal (corregido a la temperatura y presión estándar dadas por la EPA y expresado en m^3/s).

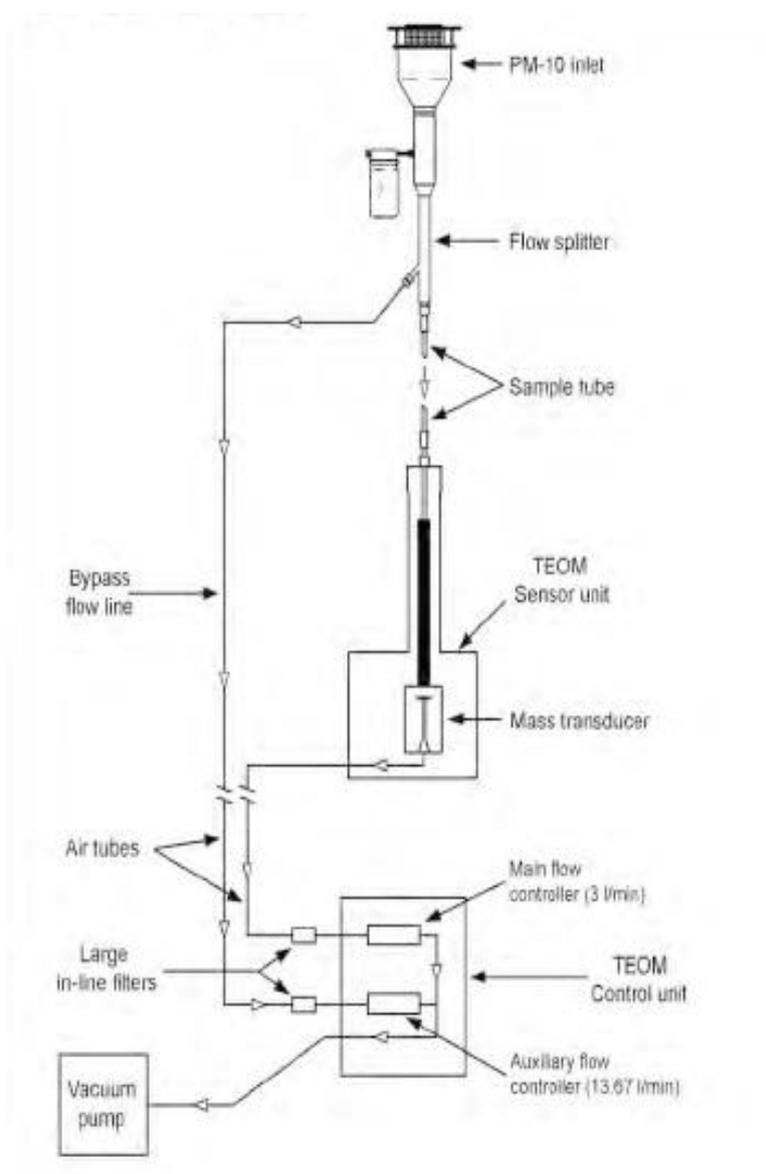


Figura 3.- Diagrama de un captador automático de materia particulada por microbalanza oscilante, marca TEOM. (Thermo Scientific, 2007)

3.1.2.2 Captador automático por atenuación beta

Las medidas de concentración de materia particulada con diámetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) por atenuación beta se han realizado con el analizador 5040i de la marca Thermo Scientific.

Este equipo usa el principio radiométrico de atenuación beta a través de un filtro de área conocida para detectar de manera continua la masa de partículas depositadas. De manera adicional, mide las emisiones de partículas alfa del aerosol en el aire ambiente que está siendo muestreado, y excluye la contribución de radiación proveniente del decaimiento del gas radón, obteniendo una medida de masa precisa. Las medidas simultáneas de masa refinada de partículas en el filtro y del volumen muestreado proporcionan una medida continua de la concentración de partículas en aire ambiente.

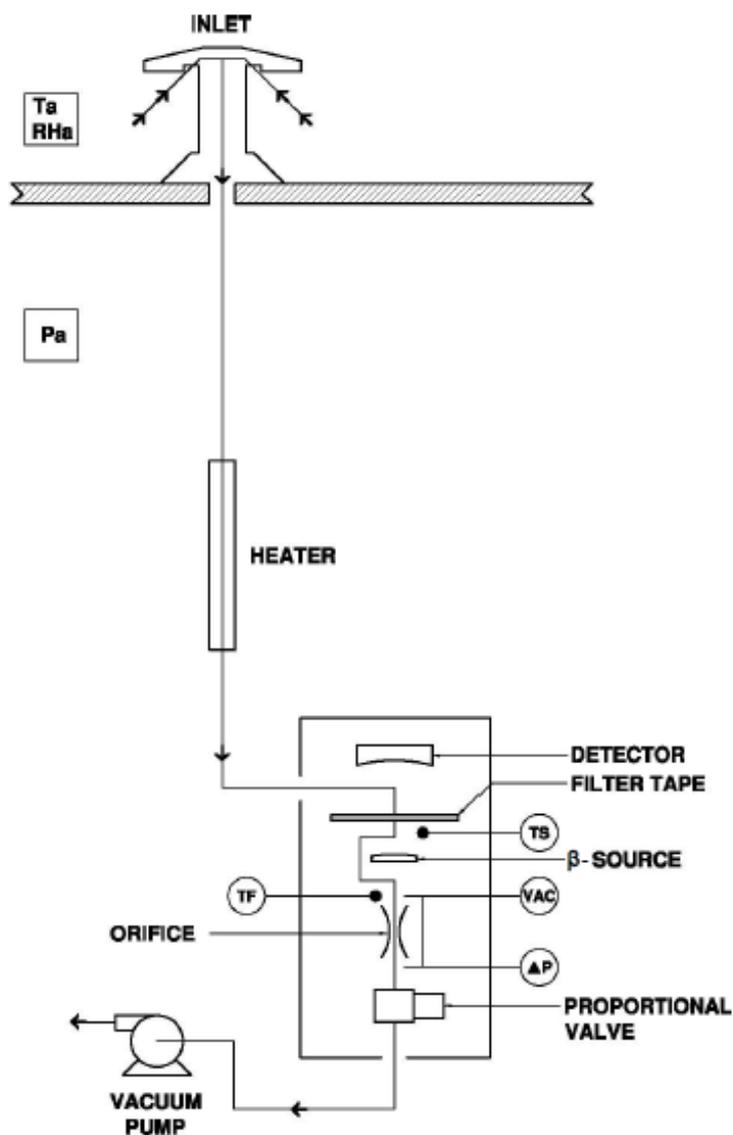


Figura 4.- Diagrama de un captador automático de materia particulada por atenuación beta. (Thermo Scientific, 2009)

En la figura se observa un esquema de los componentes del modelo 5014i. Dentro de la cámara de medida los cuatro componentes principales son:

1. El detector proporcional
2. Colección de partículas en un filtro de fibra de cristal
3. Un plato de cámara de vacío con movimiento vertical
4. La fuente de C^{14} beta ($<100\mu\text{Cu}$)

La medida de partículas en el equipo 5014i se realiza por ciclos. Se inicia un ciclo cuando un nuevo filtro limpio es introducido por un cambiador automático a la cámara combinada de muestreo y detección, esto sucede al menos cada 24 horas. Inmediatamente después del cambio de filtro, se inicia un nuevo ciclo de medida con un autoajuste cero de la señal de masa. El intervalo y hora del cambio de filtro pueden ajustarse.

El aire es arrastrado a través de un cabezal de entrada selectivo con corte $10\mu\text{m}$. El caudal volumétrico a la entrada es de $16,7 \text{ L/min}$ ($1 \text{ m}^3/\text{h}$). También se miden la temperatura ambiente y la humedad relativa. La muestra particulada se arrastra después por un tubo calentado por carcasa. El calor aplicado a la muestra puede ajustarse para alcanzar una temperatura determinada. El propósito del calentamiento es la reducción de la posible presencia de agua y humedad relativa en la corriente de muestra. Con esto se consigue reducir una medida incorrecta de la atenuación beta que puede ocurrir potencialmente como resultado de la condensación en el filtro o por condiciones de humedad elevada.

Cuando el tubo de muestreo llega al instrumento, un tubo aislado lo une con la cámara. Después, la materia particulada es arrastrada a través del filtro de fibra de vidrio entre el detector proporcional y la fuente de C^{14} . Aquí la radiación beta pasa a través del filtro y la capa de PM_{10} acumulada. La PM_{10} que se ha depositado en el filtro da lugar a una atenuación de la radiación beta. A medida que la carga másica de PM_{10} depositada sobre el filtro aumenta, aumenta también la atenuación de la radiación, dando lugar a una intensidad beta reducida medida por el detector proporcional. Durante el muestreo, la masa en el filtro siempre es conocida y se obtiene la cantidad de PM_{10} acumulada en cada momento.

El caudal es medido de manera continua, por lo que se conoce el volumen de la muestra. Una válvula proporcional mantiene el caudal en su valor nominal. De este modo, conocida la masa de partículas y el volumen de la muestra se calcula la concentración de PM_{10} por unidad de volumen. La señal de salida envía la concentración de partículas en las condiciones de trabajo o estándar.

3.2 MATERIALES

A continuación se describirán los reactivos, patrones y controles necesarios para llevar a cabo las operaciones de aseguramiento de la calidad de los ensayos realizados en los equipos previamente mencionados. A cada material se le asigna un código de trabajo.

3.2.1 Analizador automático de NO_x

Se emplean gases patrón de concentración conocida. Los gases empleados en las operaciones de calibración y falta de ajuste deben ser materiales de referencia certificados, es decir, materiales en los que los valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o la asignación de valores a los materiales.

- Gas cero: aire sintético con un contenido de monóxido de nitrógeno inferior al 50% del límite cuantificación, lo que supone una concentración de impureza (NO) inferior al 0,5 nmol/mol (0,623 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Gas de calibración de concentración certificada (Material de referencia): botella de gas de monóxido de nitrógeno de una concentración aproximada de 800 nmol/mol y resto nitrógeno. Incertidumbre máxima 5% para un nivel de confianza del 95% (K=2).
- Gas de calibración para ensayo de falta de ajuste de concentración certificada (Material de referencia): botella de gas de monóxido de nitrógeno de una concentración aproximada de 50,0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ y resto nitrógeno. Incertidumbre máxima 3% para un nivel de confianza del 95% (K=2).
- Gas de verificación de concentración certificada: botella de gas de monóxido de nitrógeno de una concentración aproximada de 800 nmol/mol y resto nitrógeno.

3.2.2 Captadores automáticos de PM_{10}

Se emplean hojas o filtros especiales de calibración con masas conocidas exactamente para calibrar la microbalanza del equipo TEOM. Se emplean galgas (filtros especiales) con una masa de materia conocida para calibrar el equipo BETA.

- Filtro cero. Garantiza aire ambiente con un contenido en PM inferior al 50% del límite cuantificación (2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Filtro de verificación para equipos TEOM.
- Galgas de verificación para equipos de atenuación β .
- Galgas de verificación para equipos de atenuación β , preparadas mediante filtros de sílice (SiO_2) evaluadas por comparación de determinaciones gravimétricas de masa.

3.3 METODOLOGÍA

3.3.1 Analizador automático de NO_x

A continuación se explican las operaciones que se realizan en el analizador automático de NO_x para garantizar un control de calidad en continuo según la norma UNE-EN 14211.

3.3.1.1 Ensayo de falta de ajuste

La falta de ajuste es la máxima desviación de la media de una serie de resultados de la medida de la misma concentración respecto a la línea de regresión

La falta de ajuste de linealidad del analizador de NO_x se realiza en el rango comprendido entre 0 y el 95% del máximo del rango de certificación de NO, usando al menos seis concentraciones (incluyendo el punto cero). El analizador debe ajustarse a una concentración próxima al 80% del máximo del rango de certificación. En cada concentración deben realizarse cinco lecturas independientes. Las concentraciones se aplican siguiendo la siguiente secuencia: 80%, 40%, 0%, 60%, 20% y 95%. El ensayo sólo debe realizarse cuando el instrumento esté estabilizado y haya permanecido conectado a la red durante al menos cuatro horas.

La temperatura de funcionamiento del equipo debe estar comprendida entre 15-35°C y el ensayo constará de siete diluciones: 800 nmol/mol; 400 nmol/mol; cero; 600 nmol/mol; 200 nmol/mol y 925 nmol/mol de monóxido de nitrógeno.

3.3.1.2 Calibración

La calibración es una operación que bajo condiciones específicas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas, y en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación. El resultado de una calibración permite la estimación de los errores de indicación del instrumento de medida

La calibración del analizador consiste en la comprobación de una serie de parámetros que garanticen el buen funcionamiento del equipo y en la realización de un cero (aire sintético) y un span al 80% del intervalo de medida seleccionado (aproximadamente 769 nmol/mol).

3.3.1.3 Verificación CERO/SPAN

La operación de verificación consiste en comprobar que el analizador está todavía operando dentro de los límites de funcionamiento especificados.

Con una periodicidad quincenal, se realizan lecturas de CERO y SPAN utilizando gases de verificación diferentes a los utilizados en la etapa de calibración del analizador. En el proceso de calibración, tras finalizar la calibración, se realizará la lectura de referencia para los valores de CERO/SPAN. Los valores se asignarán por corrección con la nueva ecuación de ajuste calculada. Las operaciones a lo largo del tiempo, entre calibraciones, se realizarán con las mismas botellas.

Los criterios de aceptación/ rechazo son:

- Deriva del CERO, en valor absoluto, inferior a 4 nmol/mol
- Deriva de SPAN, en valor absoluto, inferior al 5% del valor del SPAN

3.3.1.4 Verificación de Falta de Ajuste

La verificación del ensayo de falta de ajuste consiste en comprobar que la falta de ajuste a la linealidad determinada por el ensayo se mantenga correcta. Se trata básicamente de repetir el ensayo de falta de ajuste pasado un determinado tiempo. La frecuencia indicada es:

- a) Dentro de un año después del ensayo de instalación inicial; posteriormente:
 1. Dentro de un año después del ensayo si la falta de ajuste está dentro del 2-4%
 2. Dentro de tres años si la falta de ajuste es $\leq 2\%$
- b) Tras una reparación

Las concentraciones deben aplicarse siguiendo la siguiente secuencia: 0%, 20%, 60%, y 95%, tomando como base el rango de cada estación. Los gases empleados deben ser los designados para las operaciones de falta de ajuste. Para cada concentración (incluyendo el cero) deben realizarse dos lecturas individuales.

3.3.2 Captadores automáticos de PM₁₀

3.3.2.1 Verificación/Calibración del sistema de medición másica del SAM (Sistema automático de medida)

Se deberá verificar y/o calibrar el sistema de medida del SAM con la frecuencia requerida por el fabricante para asegurar la operación apropiada del SAM y después de reparaciones, pero al menos con una frecuencia anual.

En el caso de equipo por gravimetría, se deberá realizar anualmente la verificación de la constante de calibración (que es función de la frecuencia de oscilación del elemento oscilante) usando un filtro de verificación. Si la constante de calibración determinada usando el filtro de verificación difiere más del 2,5% del valor original, deberá recalibrarse.

Para los equipos de medida por atenuación beta, la calibración se deberá realizar anualmente usando galgas de calibración para equipos de atenuación β . La verificación deberá realizarse mensualmente, usando las galgas de verificación para equipos de atenuación β .

3.3.2.1 Calibración quinquenal del SAM por comparación en continuo con el método de referencia. Cálculo de la Función de Corrección

La ausencia de patrones o materiales de referencia trazables para la medición de materia particulada en aire ambiente hace necesario el funcionamiento de verificaciones de calidad por comparaciones en continuo con el método de referencia pertinente.

La intercomparación de las medidas obtenidas con equipos en continuo respecto al método de referencia según UNE-EN 12341: 2015 (PM₁₀ y PM_{2,5}), permite determinar una función de corrección y la incertidumbre expandida de medida del equipo de medición en continuo.

En primer lugar se lleva a cabo una campaña de tomas de muestra, en la que se realizan las mediciones en paralelo del método de referencia y el equipo de medición en continuo. Se realizará un mínimo de dos conjuntos de medidas; uno realizado durante el periodo comprendido entre el 01 de octubre y el 31 de marzo (invernal), y otro durante el periodo comprendido entre el 01 de abril y el 30 de septiembre (estival).

El número mínimo de datos validados (parejas de medias diarias) ha de superar 30, para cada uno de los dos períodos mencionados. No obstante, se tratará de realizar el mayor número de ensayos posibles, lo que permitirá cubrir un mayor intervalo de condiciones climáticas y de fuentes de partículas que las que pueden existir durante ese periodo.

En principio, los pares de datos se pueden quitar de las serie de datos únicamente si se encuentra alguna razón técnica para hacerlo. Adicionalmente, se permite eliminar hasta el 2,5% de los datos considerados como valor atípico (outlier), evaluados mediante el test de Grubbs. Todos los datos restantes se deben emplear para la evaluación posterior.

Para llevar a cabo esta intercomparación, se establece que la relación entre los resultados de medida de los dos métodos se puede describir por una relación lineal de la forma:

$$y_i = a + bx_i \quad (4)$$

Los datos obtenidos se tratan mediante regresión lineal ortogonal obteniéndose la ordenada en el origen, a ; la pendiente, b ; y sus varianzas, $u(a)$ y $u(b)$.

En función de que la pendiente, b , difiera o no significativamente de 1 y de que la ordenada en el origen, a , difiera o no significativamente de 0, se presentan 4 ecuaciones posibles de la función de corrección.

Tabla 4.- Forma de la función de corrección en función de los criterios para la pendiente y ordenada en el origen.

Criterio	Función de corrección
$ b-1 \leq 2.u(b)$ y $ a \leq 2.u(a)$	$y_{i,cal} = y_i$
$ b-1 \leq 2.u(b)$ y $ a > 2.u(a)$	$y_{i,cal} = y_i - a$
$ b-1 > 2.u(b)$ y $ a \leq 2.u(a)$	$y_{i,cal} = \frac{y_i}{b}$
$ b-1 > 2.u(b)$ y $ a > 2.u(a)$	$y_{i,cal} = \frac{y_i - a}{b} = \frac{1}{b}y_i - \frac{a}{b}$

Los resultados de $y_{i,cal}$ se usan para calcular una nueva relación matemática:

$$y_{i,cal} = c + dx_i \quad (5)$$

Los datos obtenidos se tratan mediante regresión lineal ortogonal obteniéndose la ordenada en el origen, c ; la pendiente, d ; y sus varianzas, $u(c)$ y $u(d)$.

Para calcular la incertidumbre en la medida del equipo en continuo, se ha de calcular la incertidumbre de la corrección aplicada por comparación con el método de referencia, u_{CR} . En función de la forma de la función de corrección asignada se emplean ecuaciones diferentes..

Tabla 5.- Ecuaciones para el cálculo de la incertidumbre de los resultados en función de la función de corrección empleada.

Función de corrección	Ecuación para el cálculo de u_{CR}
$y_{i,cal} = y_i$	$u_{CR}^2(y_{i,cal}) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2$
$y_{i,cal} = y_i - a$	$u_{CR}^2(y_{i,cal}) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [c + (d-1)x_i]^2 + u^2(a)$
$y_{i,cal} = \frac{y_i}{b}$	$u_{CR}^2(y_{i,cal}) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [c + (d-1)x_i]^2 + x_i^2 \cdot u^2(b)$
$y_{i,cal} = \frac{y_i - a}{b} = \frac{1}{b}y_i - \frac{a}{b}$	$u_{CR}^2(y_{i,cal}) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [c + (d-1)x_i]^2 + x_i^2 \cdot u^2(b) + u^2(a)$

Donde RSS es la suma de los residuos de la regresión ortogonal.

Una vez calculada esta incertidumbre, se calcula la incertidumbre combinada relativa, u_{MC} , evaluada a un nivel al nivel de concentración límite diaria de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabla 2):

$$u_{MC} = \sqrt{\frac{u_{CR}^2}{y_i^2}} \quad (6)$$

La incertidumbre relativa expandida, U_{MC} , se calcula multiplicando U_{MC} por un factor de cobertura $k=2$.

$$U_{MC} = k \times u_{MC} \quad (7)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran y discuten los resultados obtenidos en el procedimiento de validación de los métodos de medición en continuo de NO_x y PM_{10} en una estación de referencia de la RCA de la CAPV.

4.1 ANALIZADOR AUTOMÁTICO DE NO_x POR QUIMILUMINISCENCIA

Los parámetros que se determinarán para la evaluación del método de medida de NO_x por quimiluminiscencia son:

- Límite de detección y cuantificación
- Exactitud de la medida
- Precisión en la repetibilidad y reproducibilidad
- Linealidad/Función respuesta cuando se realice una calibración instrumental
- Incertidumbre de medida

La primera operación que se lleva a cabo es el ensayo de falta de ajuste. Se realizaron lecturas con materiales de referencia certificados de concentraciones: 0 nmol/mol, 200 nmol/mol, 400 nmol/mol, 600 nmol/mol, 800 nmol/mol, 925 nmol/mol. Para cada concentración se realizaron 5 lecturas, de las cuales se obtuvo una media. La representación de cada concentración frente a la media de las lecturas se muestra en la figura 5, así como su ajuste lineal, lo que establece la curva de calibrado.

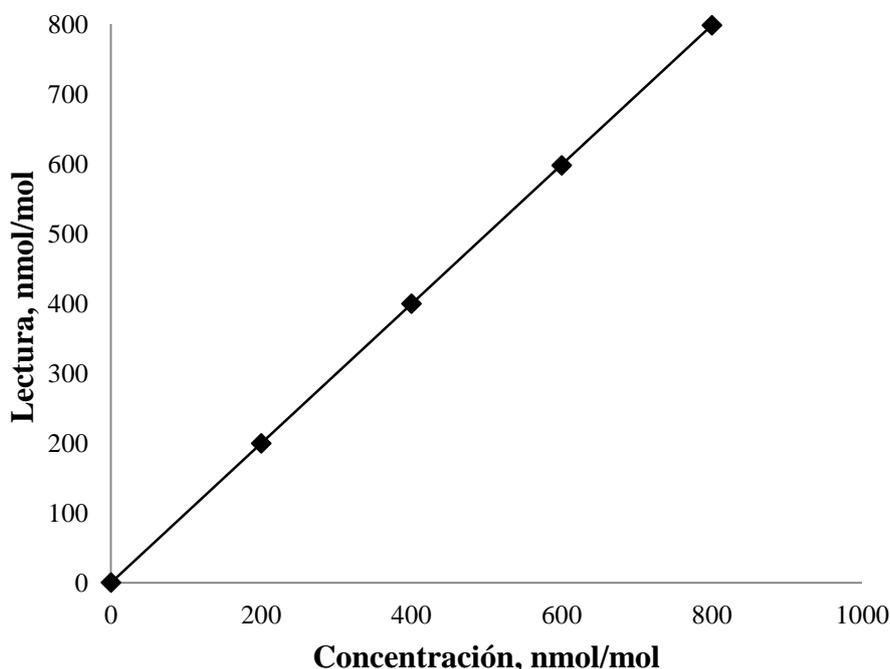


Figura 5.- Ajuste lineal de la curva de calibrado.

La curva de calibrado se ajusta a una recta con un coeficiente $R^2 > 0,999$, es decir el ajuste es correcto y hay linealidad entre la concentración analizada y la lectura obtenida.

Una vez estudiada la falta de ajuste del ensayo, se han calculado los límites de detección y cuantificación de acuerdo a la norma UNE-EN 14211:2013. Esto permite conocer la

concentración mínima que puede establecerse con unos criterios de precisión y exactitud adecuados para su aplicación en la evaluación de riesgos sobre la salud. Se define como límite de detección la concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con una probabilidad determinada. Se define como límite de cuantificación el valor de concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión, a partir de un material de referencia.

Para ello es necesario procesar durante el ensayo de falta de ajuste 10 muestras de cero con el gas patrón de de referencia correspondiente:

Tabla 6.- Lecturas de cero realizadas por el equipo al analizar el gas patrón.

Lectura	Concentración, nmol/mol
1	0,1
2	0,1
3	-0,1
4	0,2
5	0,1
6	0,4
7	0,5
8	0,5
9	0,4
10	0,3

Una vez realizadas estas lecturas los límites pueden obtenerse a partir de la desviación estándar de los valores y la pendiente. En el caso del límite de detección se ha de multiplicar su fracción por 3,3 y en el del límite de cuantificación por 10 (Currie, 1999), obteniéndose:

Tabla 7.- Límites de detección y cuantificación calculados.

Límite Detección, nmol/mol	0,67
Límite Cuantificación, nmol/mol	2,23

Establecidos el límite de detección y cuantificación, ha de comprobarse que el analizador lee de manera correcta a niveles bajos de span, próximos al 2% de la escala. Para ello se realiza la menor dilución posible y se analizan 10 lecturas de la misma (dos tandas de 5 lecturas durante el ensayo de falta de ajuste). La dilución obtenida y la media de las lecturas fueron:

Tabla 8.- Valor de la menor dilución conseguida, media de las lecturas realizadas por el analizador y desviación estándar de las mismas.

Dilución patrón, nmol/mol	20,00
Media de las lecturas, nmol/mol	21,13
Desviación estándar, %	5,65

A continuación se obtendrán los parámetros necesarios para evaluar la calidad de los resultados. Para cumplir con los requisitos establecidos por el Real Decreto 102/2011 sería suficiente con obtener los parámetros al nivel del límite anual (Tabla 1). Sin embargo,

garantizar un sistema de calidad que cumpla con los requisitos de la Norma UNE-EN ISO 17025, exige la evaluación en todo el intervalo de medida del equipo. Esto supone que los parámetros se han de obtener para tres niveles de concentración, correspondientes al 2%, 20% y 80% del intervalo de medida, que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 9.- Niveles de concentración estudiados en la validación.

Concentración, nmol/mol	
Nivel I	20
Nivel II	200
Nivel III	800

Se han realizado 5 lecturas para cada nivel de las cuales se ha obtenido la media. En la Tabla 10 se muestran los resultados del ensayo.

Tabla 10.- Lecturas del analizador para los niveles de estudio durante el ensayo de falta de ajuste.

	Lecturas, nmol/mol					Media, nmol/mol
Nivel I	20,50	21,60	20,60	22,30	22,50	21,50
Nivel II	199,10	199,90	199,10	199,00	199,70	199,36
Nivel III	801,00	797,00	797,00	798,00	797,00	798,00

La desviación estándar de las lecturas permite calcular la exactitud y la precisión como repetibilidad. La exactitud es el grado de concordancia entre el resultado de la medición y el valor de referencia aceptado. Coincide con la desviación estándar y se calcula como:

$$Exactitud = \frac{\sum (X_i - X)}{n} \quad (8)$$

La repetibilidad es la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo. Se calcula como:

$$Precisión = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{n-1}} \quad (9)$$

Tabla 11.- Valores de exactitud y precisión obtenidos para los diferentes niveles de estudio.

Exactitud, nmol/mol			Precisión, nmol/mol		
Nivel I	Nivel II	Nivel III	Nivel I	Nivel II	Nivel III
1,87	0,80	3,25	1,92	0,82	2,96

Con el fin de garantizar la trazabilidad de las mediciones, se realiza un estudio mediante una prueba t de Student o test-t. El estadístico utilizado tiene una distribución t de Student si la hipótesis nula (afirmación sobre un parámetro) es cierta. En este caso se llevará a cabo la

prueba t para una muestra única, en la que se evalúa la hipótesis nula de que la población estudiada es igual a un valor especificado, se hace uso del estadístico:

$$t = \frac{\bar{X} - X}{S / \sqrt{n}} \quad (10)$$

Se obtiene la t de Student para los tres niveles de estudio y se comprueba que es inferior a la $t_{crítica}$. La $t_{crítica}$ corresponde al valor de t para dos colas ($k=2$), una probabilidad del 95%. Según estos criterios se obtiene una $t_{crítica}$ de 2,77. Los grados de libertad utilizados en esta prueba se corresponden al valor $n - 1$.

Antes de realizar el test de la t, se evalúa la homogeneidad de las varianzas mediante el test F de Fisher, para lo que se utiliza el valor de F para dos colas y una probabilidad del 95%. El valor de F obtenido experimentalmente debe ser inferior al valor crítico para que exista homogeneidad de varianzas. Dado que se trabaja con patrones calibrados, en los que no se realizan diferentes duplicados, se establece como criterio la heterogeneidad del ensayo.

A continuación se muestran los valores de t de Student obtenidos para los tres niveles de estudio.

Tabla 12.- Valores de t de Student experimentales obtenidos.

Nivel	t_{exp}
I	1,15
II	-0,60
III	-0,46

Todos los valores de t de Student experimental obtenidos son inferiores al valor crítico y por tanto el ensayo de trazabilidad determina que hay homogeneidad en los datos.

Las lecturas de NO_x en continuo deben cumplir el requisito de incertidumbre máxima dado por el Real Decreto 102/2011 (Tabla 3). La incertidumbre debe garantizar que el dato obtenido se mantiene dentro de los límites establecidos. Los límites son horarios y anuales, y del mismo modo la incertidumbre de la medida puede asociarse a medidas horarias y anuales. En el caso de medidas horarias basta con realizar una única medida horaria y evaluarla al límite horario, sin embargo en el caso del límite anual, se toman las medidas realizadas a lo largo de todo un año y se promedian para compararlas con el límite anual.

El límite horario es de 104 nmol/mol, pero además, la incertidumbre en la medida horaria se evaluará para niveles de concentración de 10 nmol/mol, 200 nmol/mol y 800 nmol/mol, para cumplir con la norma ISO 17025. Se evalúa así la medida en situaciones en las que la concentración puede ser superior a la habitual por condiciones puntuales.

La estimación de la incertidumbre se ha realizado, a partir de:

$$U = u \times k \quad (11)$$

Donde k es un factor que depende del nivel de confianza con que se estime la incertidumbre. En general se usa $k = 2$ para un nivel de confianza del 95%, si se considera que la incertidumbre sigue una distribución Gaussiana.

A fin de conseguir una incertidumbre adecuada, el analizador por quimioluminiscencia debe cumplir una serie de criterios para un número de características de funcionamiento. Éstas vienen dadas por la norma de referencia para este método, la Norma UNE-EN 14211:2013, en el Apartado 8. Puede resumirse que el cálculo de la incertidumbre depende de la incertidumbre de:

1. Los patrones utilizados en la validación:

$$u_{MR} = \frac{U_{MR}}{K_{MR}} \quad (12)$$

Donde U_{MR} y K_{MR} se obtienen del certificado de calibración del Material de referencia, o son calculados por propagación de incertidumbres, si se realiza una dilución. Se calcula partiendo de las incertidumbres del patrón de partida (U_{part}), la concentración del patrón de partida (C_{part}), la incertidumbre del caudal de gas (U_{vi}), el volumen inicial (V_i), la incertidumbre del caudal conjunto gas/aire (U_{vf}) y el volumen final (V_f), mediante:

$$U_{MR}^2 = \frac{(U_{part}^2 \times V_i^2)}{V_f^2} + \frac{(U_{vi}^2 \times C_{part}^2)}{V_f^2} + \frac{(U_{vf}^2 \times C_{part}^2 \times V_1^2)}{V_f^4} \quad (13)$$

En el caso del patrón cero, se obtienen como intervalo máximo, teniendo en cuenta el límite máximo de la concentración residual del contaminante en la botella, LM :

$$u_{MR} = \frac{LM}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

En la siguiente tabla se muestran las contribuciones a la incertidumbre en la medida horaria relacionadas con estas características, en forma de varianza:

Tabla 13.- Contribuciones a la incertidumbre relacionadas con los patrones utilizados en la validación, en forma de varianza, u^2 .

Fuente de contribución a la incertidumbre	Concentración de estudio, nmol/mol			
	104	10	200	800
Gas de calibración, %	6,76	0,06	25,00	400,00
Gas cero, nmol/mol	0,30	0,30	0,30	0,30

2. Las características del equipo respecto condiciones ambientales e interferencias:

Para una condición ambiental, CA , para la que el fabricante defina un coeficiente de sensibilidad, si las condiciones pueden variar en el interior de la cabina, respecto de las existentes en la validación, se estimará la incertidumbre como:

$$u_{CA} = \frac{CA_{media} - CA_{extrema}}{\sqrt{3}} \times C_i \quad (15)$$

Donde C_i es la fluctuación en la concentración por el cambio en la condición ambiental, CA, y se expresa en unidades de concentración entre unidades de temperatura, presión o voltaje. Los componentes de cada una de las condiciones ambientales se sumarán cuadráticamente.

Para gases interferentes para los que el fabricante defina un coeficiente de sensibilidad, se estimarán los valores máximos del interferente que pueden estar presente y se calculará para cada uno.

$$u_{INT} = \frac{C_{INT} \times C_i}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

Donde C_i es la fluctuación en la concentración debida al gas interferente.

En la siguiente tabla se muestran las contribuciones a la incertidumbre en la medida horaria relacionadas con estas características, en forma de varianza:

Tabla 14.- Contribuciones a la incertidumbre relacionadas con las condiciones ambientales e interferencias, en forma de varianza, u^2 .

Fuente de contribución a la incertidumbre	Concentración, nmol/mol			
	104	10	200	800
Presión de gas de muestra	0,24	0,00	0,88	14,13
Temperatura de gas de muestra	0,02	0,00	0,07	1,05
Temperatura de alrededor	0,03	0,00	0,10	1,66
Voltaje eléctrico	0,00	0,00	0,01	0,21
Suma de gases interferentes	0,18	0,01	0,57	7,81

3. Los resultados obtenidos en la validación:

Por una parte la debida a la diferencia entre el valor medio medido en la validación y el valor de referencia:

$$u_{CORR} = \frac{\bar{X} - X}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

Por otra parte, la incertidumbre de repetibilidad obtenida de la S global de validación procedente del conjunto de datos de repetibilidad:

$$u_{rep} = \frac{S_r}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

Por otra, la incertidumbre de reproducibilidad obtenida de la S_R de la validación:

$$u_{REP} = \frac{S_R}{\sqrt{n-1}} \quad (19)$$

Por otra, la incertidumbre de Resolución, debida a la división de escala (mínimo valor ó cifra significativa medible) del equipo:

$$u_{RES} = \frac{DE}{2\sqrt{3}} \quad (20)$$

En la siguiente tabla se muestran las contribuciones a la incertidumbre en la medida horaria relacionadas con estas características, en forma de varianza:

Tabla 15.- Contribuciones a la incertidumbre relacionadas con los resultados obtenidos en la validación, en forma de varianza, u^2 .

Fuente de contribución a la incertidumbre	Concentración de estudio, nmol/mol			
	104	10	200	800
Repetibilidad de cero	0,00	0,00	0,00	0,00
Repetibilidad de span	0,94	0,01	3,46	55,35
Falta de ajuste	0,01	0,00	0,03	0,42
Reproducibilidad de campo	16,03	0,15	59,29	948,64

4. Los criterios de aceptación para las actividades de verificación

Es la debida a las variaciones permitidas al valor medido en las verificaciones. En el caso de verificación de cero, que es expresada en concentraciones:

$$u_{DER} = \frac{TOL}{\sqrt{3}} \quad (21)$$

En la siguiente tabla se muestran las contribuciones a la incertidumbre en la medida horaria relacionadas con estas características, en forma de varianza:

Tabla 16.- Contribuciones a la incertidumbre relacionadas con los criterios de aceptación para las actividades de verificación, en forma de varianza, u^2 .

Fuente de contribución a la incertidumbre	Concentración de estudio, nmol/mol			
	104	10	200	800
Deriva a largo plazo de cero	0,14	0,14	0,14	0,14
Deriva a largo plazo de rango	9,01	0,08	33,33	533,33

5. Las características del equipo definidas por el fabricante

Son los datos aportados por el fabricante obtenidos durante el ensayo tipo. En la siguiente tabla se muestran las contribuciones a la incertidumbre en la medida horaria relacionadas con estas características, en forma de varianza:

Tabla 17.- Contribuciones a la incertidumbre relacionadas con las características definidas por el fabricante, en forma de varianza, u^2 .

Fuente de contribución a la incertidumbre	Concentración de estudio, nmol/mol			
	104	10	200	800
Diferencia entre el puerto de muestra/calibración	0,00	0,00	0,00	0,00
Efecto del promedio	2,59	0,02	9,58	153,22
Eficiencia del convertidor	4,33	0,04	16,00	256,00

6. La operación de calibración

Sólo altera la incertidumbre inicialmente estimada si:

- Se ha realizado un ajuste.
- Los errores por falta de ajuste no cumplen los criterios establecidos.

La incertidumbre se calcula así sumando cuadráticamente todas las contribuciones:

$$u = \sqrt{u_{MR}^2 + u_{REP}^2 + u_{RES}^2 + u_{CORR}^2 + u_{FAB}^2 + \sum u_{CA}^2 + \sum u_{INT}^2} \quad (22)$$

Sumando las varianzas aportadas por cada característica se obtiene la suma de varianzas, a partir de la cual se calculan la incertidumbre combinada y expandida.

Tabla 18.- Valores de la suma de varianzas, incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de la medida del analizador continuo de NO_x .

Concentración, nmol/mol	104	10	200	800
u^2 , (nmol/mol) ²	40,59	1,05	148,71	2375,39
u, nmol/mol	6,37	1,02	12,19	48,74
U, %	12,25	20,49	12,19	12,18

Para cumplir con los requisitos de la norma UNE-IEC ISO 17025, en el caso de los niveles de concentración 10 nmol/mol, 200 nmol/mol y 800 nmol/mol se deben añadir también las contribuciones a la incertidumbre debidas a las operaciones de verificación.

Tabla 19.-Parámetros contribuyentes a la incertidumbre debidos a las verificaciones.

Fuente de contribución a la incertidumbre	Concentración de estudio, nmol/mol		
	10	200	800
Reproducibilidad en la validación	3,42	3,42	68,72
Resolución de la escala,	0,00	0,00	0,00
Deriva del CERO	2,43	2,43	2,43
Deriva del SPAN	8,33	8,33	133,33
Ajuste por regresión lineal,	0,06	54,78	220,85
U, %	78,07	12,76	12,70

El conocimiento de la incertidumbre a tres niveles adicionales de medida horaria, añadiendo los parámetros exigidos por la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, supone el aseguramiento de un sistema de calidad de ensayos. Puede resaltarse que la incertidumbre al nivel de concentración de 10 nmol/mol es considerablemente superior al resto, ya que cuanto menor es la concentración, mayor es la incertidumbre. En este caso puede verse claramente que las mayores contribuciones a la incertidumbre vienen dadas por las derivas de CERO y SPAN.

Para el cálculo de la incertidumbre en el límite anual de 21 nmol/mol (Tabla 1), se lleva a cabo el mismo procedimiento, pero en este caso los datos son obtenidos a lo largo de todo el año y después se debe realizar un promedio. Así, se obtuvieron un total de 7884 valores horarios de los que se obtuvo finalmente una incertidumbre en la medida al valor límite anual del 12,13%, que cumple ampliamente con la establecida (Tabla 2).

Una vez calculados los parámetros para asegurar la calidad de los ensayos, para asegurar que todos los resultados obtenidos cumplen los criterios de la validación, como ya se ha explicado en el Apartado 3.3.1, se llevan a cabo operaciones de verificación del CERO y el SPAN cada 15 días. Las lecturas de SPAN se han realizado para valores nominales de 800 nmol/mol (80% fondo de escala) y 100 nmol/mol, para evaluar el comportamiento del equipo a valores bajos de SPAN. A continuación se muestran los resultados obtenidos en 5 verificaciones de CERO y SPAN realizadas cada 15 días, después del ensayo de falta de ajuste.

A continuación se muestran los resultados de manera gráfica, trazando también los márgenes de aceptación según los criterios de aceptación/rechazo (véase Apartado 3.3.1.3), esto conforma los gráficos de control, que aseguran que las medias realizadas por el analizador automático se mantienen dentro de los límites establecidos, y permiten ver la tendencia de las mismas con el tiempo.

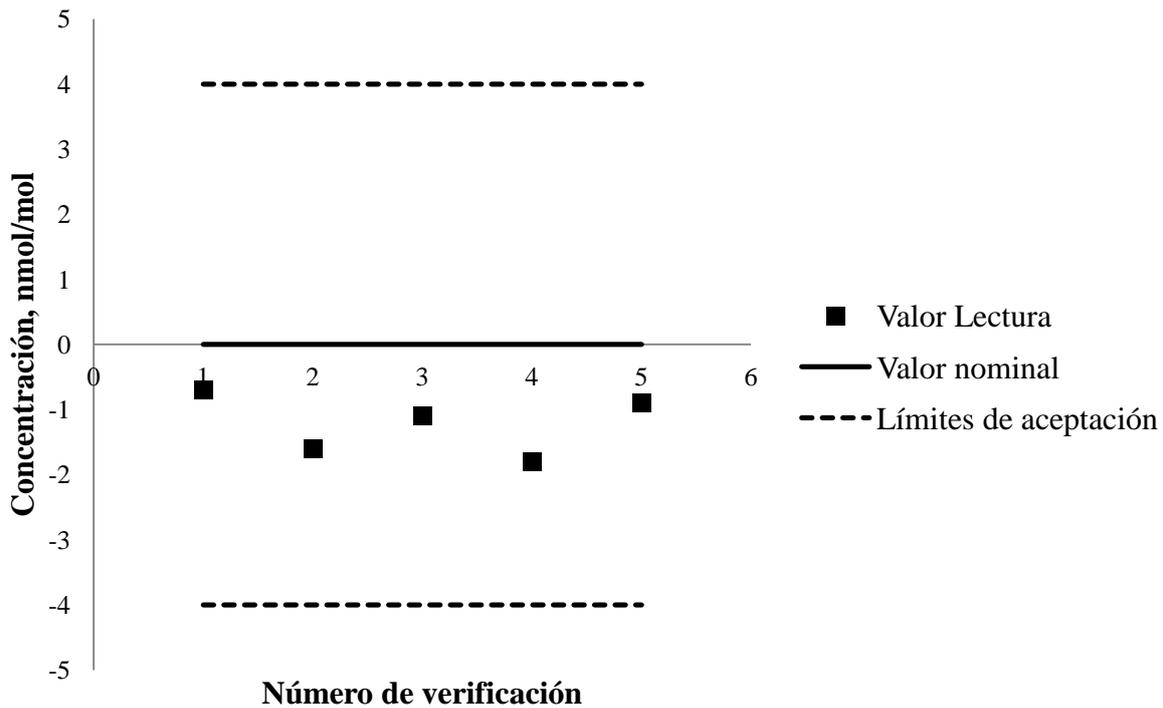


Figura 6.- Lecturas del cero en las operaciones de verificación.

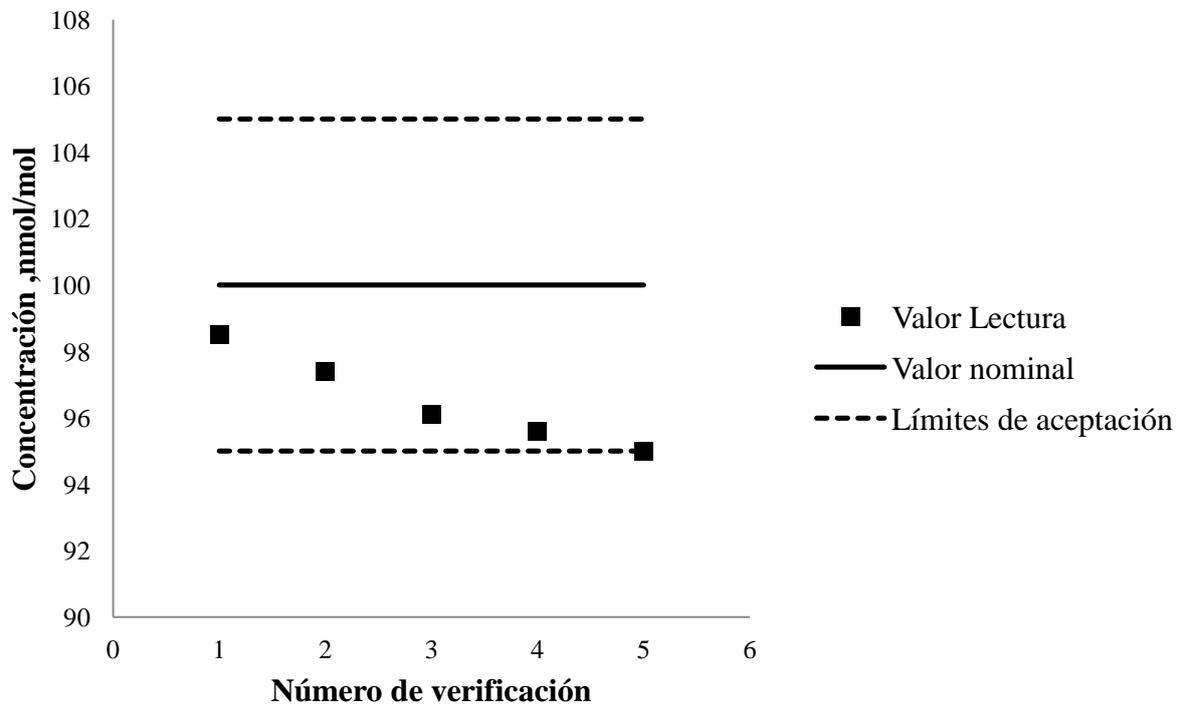


Figura 7.- Lecturas del span a 100 nmol/mol durante las operaciones de verificación.

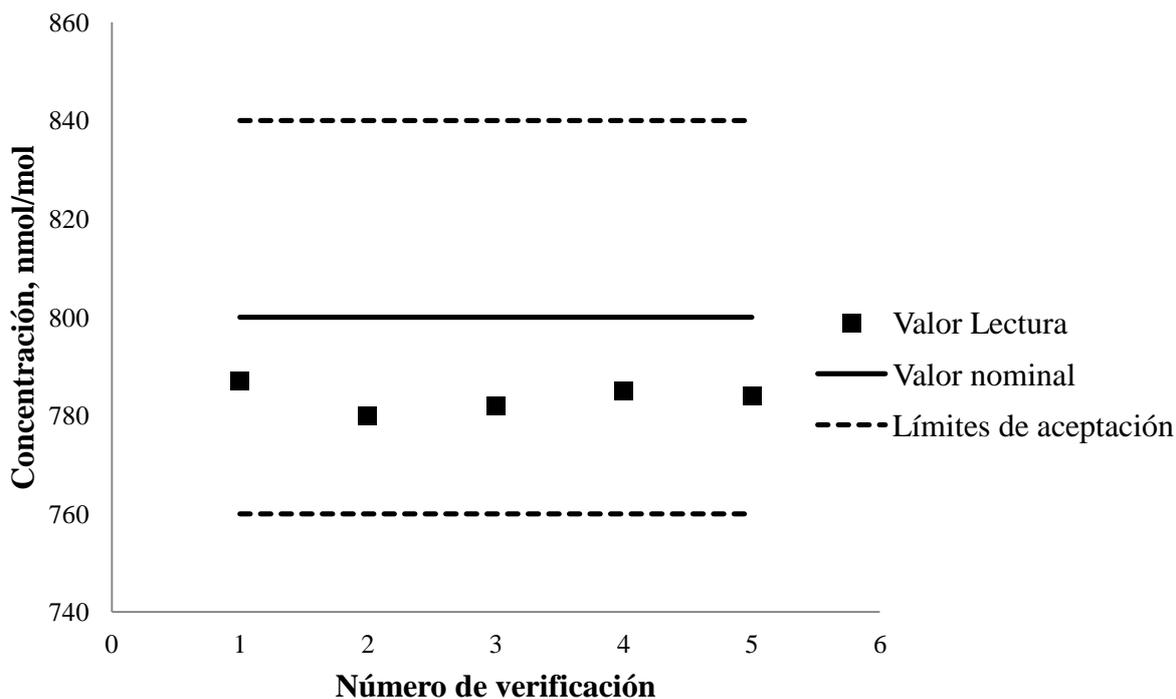


Figura 8.- Lecturas del span a 800 nmol/mol durante las operaciones de verificación.

En las tendencias seguidas por las series de datos se observa que en el caso de la verificación del cero y el span de 800 nmol/mol la tendencia es lineal, situándose por debajo del valor nominal, con lo que en principio las medidas son correctas mientras se mantengan dentro de los límites permitidos. Pasados estos límites habría que ajustar el equipo. En el caso del span de 100 nmol/mol la tendencia de la concentración es decreciente, y en el último caso se llega a valor límite, por lo que habría que comprobar el estado del equipo, siendo posible un fallo en el convertidor de NO_2 a NO .

Las operaciones de verificación permiten el cálculo de la precisión en forma de la reproducibilidad del ensayo como:

$$\text{Reproducibilidad} = \sqrt{\frac{\sum (X - X_i)^2}{n}} \quad (23)$$

Tabla 20.- Valores de reproducibilidad de los ensayos de medida de NO_x por quimioluminiscencia.

Valor nominal, nmol/mol	Reproducibilidad, nmol/mol	Reproducibilidad, %
0	1,93	38,81
100	3,71	3,70
800	16,57	2,07

Estas operaciones de verificación deben repetirse cada 15 días hasta la verificación del ensayo de falta de ajuste para garantizar la calidad de los resultados de ensayo.

4.2 ANALIZADORES AUTOMÁTICOS DE PM₁₀

Los resultados obtenidos en la validación de las medidas realizadas por los equipos automáticos de partículas se realizan mediante la comparación con el método de referencia en discontinuo. Para ello se obtienen medias diarias de las lecturas realizadas por los captadores automáticos, al mismo tiempo que se realiza una medida diaria con el método de referencia, obteniéndose un par de datos para cada día.

4.2.1 Analizador automático de PM₁₀ por microbalanza oscilante

A continuación se muestra el tratamiento de las medidas obtenidas por el captador de PM₁₀ con microbalanza oscilante. Se tratarán los resultados obtenidos desde el 9/04/2013 hasta el 31/12/2013. Después de llevar a cabo el test de Grubbs se obtienen un total de 177 pares de datos. Se representan gráficamente los pares de datos:

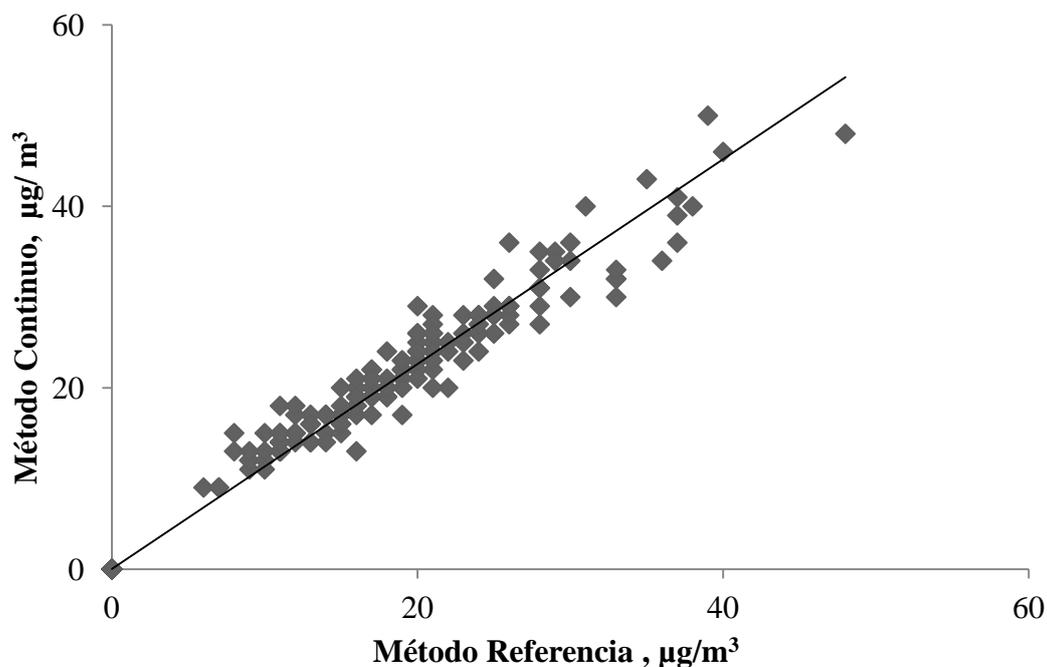


Figura 9.- Representación gráfica de la relación entre los datos obtenidos por el método en continuo por microbalanza oscilante y el método de referencia y su ajuste lineal.

Se lleva a cabo una regresión ortogonal para ajustar la dispersión a una recta de pendiente, b y ordenada en el origen, a . En la Tabla 22 se muestran los resultados obtenidos y su incertidumbre, $u(b)$ y $u(a)$.

Tabla 21.- Estadísticos del ajuste lineal obtenidos en la regresión ortogonal.

b	1,05
$u(b)$	0,02
$a, \mu\text{g}/\text{m}^3$	2,02
$u(a), \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,46

La forma de la función de corrección que debe asignarse se elije siguiendo los criterios de la Tabla 5, correspondiendo en este caso la función de forma:

$$y_{i,cal} = y_i - a \quad (24)$$

Resultando por tanto la función de corrección:

$$y_{i,cal} = y_i - 2,02 \quad (25)$$

El factor corrector, que es la pendiente de la ecuación de corrección obtenida es 1, es decir, la serie de datos no debe corregirse salvo por la ordenada en el origen.

Se obtiene así para cada medida obtenida por el método el continuo un valor corregido. Se vuelve a realizar una regresión ortogonal. Se ajustan los datos a una recta de pendiente d y ordenada en el origen c . Los valores obtenidos y sus incertidumbres $u(d)$ y $u(c)$ son:

Tabla 22.- Estadísticos del ajuste lineal obtenidos en la regresión ortogonal.

d	1,05
$u(d)$	0,02
$c, \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,00
$u(c), \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,46

La pendiente es la misma, ya que el factor corrector es 1, mientras que la ordenada se ha corregido a pasar por el origen. A continuación se muestran las incertidumbres relativa y expandida obtenidas de acuerdo a las Ecuaciones (5) y (6).

Tabla 23.- Valores de las incertidumbres del método de medición en continuo de PM_{10} por microbalanza oscilante.

$u_{CR}, \mu\text{g}/\text{m}^3$	2,8
$u_{MC}, \%$	5,6
$U_{MC}, \%$	11,2

La incertidumbre obtenida se encuentra dentro del límite permitido.

4.2.2 Analizador automático de PM₁₀ por atenuación beta

A continuación se mostrará el tratamiento de las medidas obtenidas por el captador de PM₁₀ con microbalanza oscilante. Se tratarán los resultados obtenidos desde el 01/01/2012 hasta el 31/12/2012. Después de llevar a cabo el test de Grubbs se obtienen un total de 234 pares de datos válidos. Se representan gráficamente los datos y se ajustan a una tendencia lineal por regresión ortogonal, obteniéndose:

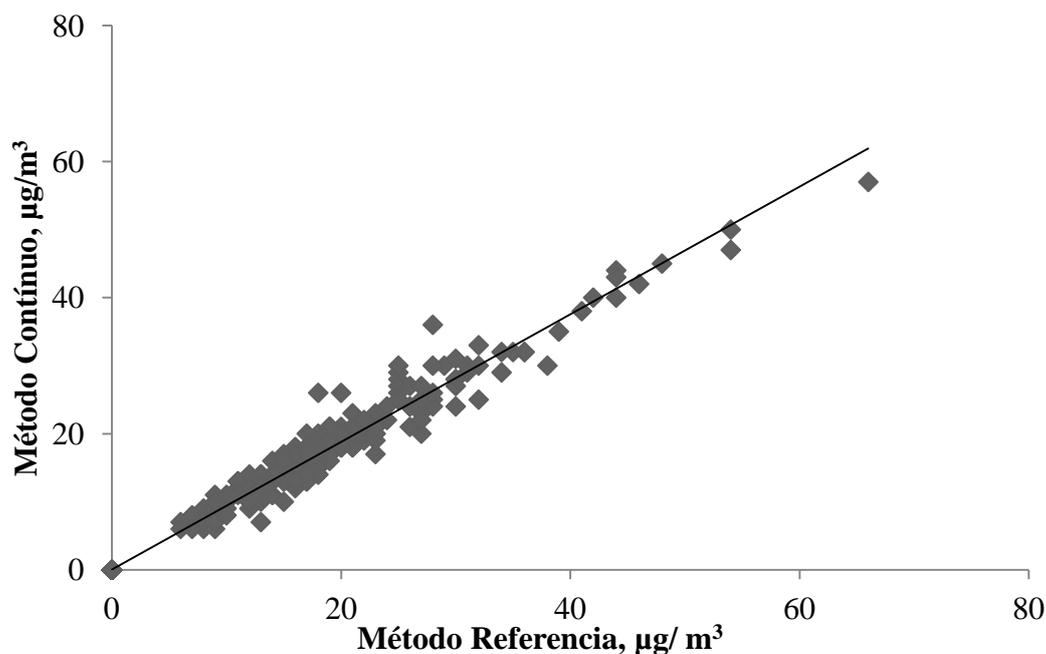


Figura 10.- Representación gráfica de la relación entre los datos obtenidos por el método en continuo por atenuación beta y el método de referencia y su ajuste lineal.

Se realiza un ajuste lineal por regresión ortogonal obteniendo:

Tabla 24.- Estadísticos del ajuste lineal obtenidos en la regresión ortogonal.

<i>b</i>	0,93
<i>u(b)</i>	0,02
<i>a</i>, µg/m³	0,24
<i>u(a)</i>, µg/m³	0,33

La forma de la función de corrección que debe asignarse se elije siguiendo los criterios de la Tabla 5, correspondiendo en este caso la función de forma:

$$y_{i,cal} = \frac{y_i}{b} \quad (26)$$

Resultando por tanto la función de corrección:

$$y_{i,cal} = \frac{y_i}{0,93} = 1,07 y_i \quad (27)$$

El factor de corrector es por tanto en este caso 1,07 y no deben realizarse correcciones en la ordenada en el origen.

Se obtiene así para cada medida obtenida por el método el continuo un valor corregido. Se vuelve a realizar una regresión ortogonal para ajustar los datos corregidos a una línea recta:

Tabla 25.- Estadísticos del ajuste lineal obtenidos en la regresión ortogonal.

d	1,00
$u(d)$	0,02
$c, \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,22
$u(c), \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,35

Se obtiene una nueva pendiente igual a 1, mientras que la ordenada en el origen no ha sido corregida, aunque el cambio en la pendiente la ha reducido ligeramente.

A continuación se muestran las incertidumbres relativa y expandida obtenidas de acuerdo a las Ecuaciones (5) y (6).

Tabla 26.- Valores de las incertidumbres del método de medición en continuo de PM_{10} por atenuación beta.

$u_{CR}, \mu\text{g}/\text{m}^3$	1,9%
$w_{MC}, \%$	3,9%
$W_{MC}, \%$	7,8%

Todos los resultados de incertidumbre obtenidos están dentro de los límites establecidos, los métodos de análisis en continuo de NO_x y PM_{10} son por tanto validos. Se ha demostrado que el sistema desarrollado para el aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo es adecuado para estos dos contaminantes representativos. Su uso puede extrapolarse para el resto de contaminantes, siendo su alcance válido para toda la estructura de la RCA.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

La contaminación atmosférica siempre ha sido uno de los problemas medioambientales que más a preocupado al ser humano. Siendo así, las autoridades han tratado de controlar el problema mediante legislaciones que establezcan límites y utilicen sistemas para el análisis del aire, comprobando que éstos se cumplen. La contaminación atmosférica es debida a la presencia en la atmósfera de distintos contaminantes, cada uno con sus características y riesgos. El NO_x y la materia particulada PM_{10} son dos de los contaminantes más peligrosos para la salud humana, y requieren de un continuo control para poder garantizar al ciudadano que se cumplen los objetivos de calidad del aire. Estos objetivos vienen marcados en el Real Decreto 102/2011, relativo a la calidad del aire ambiente.

La medida de los contaminantes puede llevarse a cabo de manera continua, mediante equipos automáticos, que emplean distintos métodos físico-químicos. Las medidas realizadas por estos equipos deben alcanzar unos estándares, que garanticen que el dato es fiable y de calidad. La manera de demostrar que estos estándares se alcanzan es desarrollar un sistema de aseguramiento de la calidad bajo la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

Este sistema implica que deben llevarse a cabo una serie de operaciones para validar las medidas efectuadas por los equipos automáticos. Las operaciones consisten en un ensayo de falta de ajuste a la linealidad y una calibración, empleando materiales de referencia certificados. La diferencia entre las lecturas realizadas por los equipos y el valor certificado de los patrones determina la falta de ajuste del equipo. También se realizan operaciones de verificación para comprobar que los analizadores siguen operando dentro de los límites.

A partir de las lecturas realizadas durante estas operaciones se deben calcular una serie parámetros establecidos por el Real Decreto 102/2011, como son la exactitud y la precisión, la trazabilidad y la incertidumbre en la medida. Este Real Decreto establece unos límites para estos parámetros que deben cumplirse para garantizar que las medidas son correctas y la concentración de los contaminantes analizados no sobrepasa los límites permitidos en el mismo.

Si además de cumplir con el Real Decreto se quiere asegurar un sistema de calidad bajo la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 las operaciones deben realizarse no solo para comprobar la calidad del dato a los niveles de concentración límite marcados por norma, si no a tres niveles adicionales dentro de la escala de medida del equipo.

El diseño de un sistema que lleve a cabo estas operaciones y compruebe que las incertidumbres de las medidas de los equipos automáticos de dos contaminantes representativos se encuentran dentro de los límites establecidos, validando su funcionamiento, supone el aseguramiento de la calidad de los ensayos de inmisión en aire ambiente llevados a cabo en la RCA de la CAPV.

5.2 CONCLUSIONES

Como conclusión general puede establecerse que el sistema de gestión de la calidad desarrollado para garantizar los valores de exactitud, precisión e incertidumbre bajo los criterios definidos en el Real Decreto 102/2011 cumple con el fin establecido.

El estudio detallado de los resultados obtenidos y de los ensayos de validación aplicados permite extraer las siguientes conclusiones:

1. El ensayo de falta de ajuste desarrollado con el analizador continuo de NO_x por quimioluminiscencia muestra un ajuste a una línea recta con un coeficiente $R^2 > 0,999$. Además en el ensayo también se establecen el límite de detección del método y cuantificación, que alcanzan un valor de 0,67 y 2,23 nmol/mol. Este dato permite aportar información a muy baja sensibilidad, lo que es de especial relevancia en los estudios de evaluación de riesgos sobre la salud.
2. El conjunto de datos resulta ser heterogéneo según el test estadístico de Fisher. El test estadístico de Student demuestra que hay trazabilidad entre los datos, ya que en todos los casos el valor de t de Student obtenido es inferior al valor crítico. Todo ello garantiza la representatividad del conjunto de ensayos respecto al desarrollo habitual del ensayo.
3. El Real Decreto 102/2011 establece un máximo anual de 21 nmol/mol (Tabla 1), por lo que este es el nivel de referencia al que es preciso garantizar un nivel de incertidumbre. La exactitud, precisión e incertidumbre obtenidas a este nivel de concentración son, 1,87 nmol/mol, 1,92 nmol/mol y 12,13%. Estos datos garantizan el nivel de calidad exigido ampliamente (Tabla 3).
4. El Real Decreto 102/2011 establece un máximo horario de 104 nmol/mol (Tabla 1), se obtiene para este nivel de concentración horario, que es el que precisa calcular su incertidumbre, un valor del 12,25%, lo cual cumple ampliamente el nivel exigido (Tabla 3). Además para cumplir con la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, el sistema desarrollado es capaz de conocer la incertidumbre a los niveles de concentración adicionales de 10 nmol/mol, 200 nmol/mol y 800 nmol/mol, teniendo en cuenta además las contribuciones debidas a las operaciones de verificación. Esto es de especial interés cuando los equipos hayan de instalarse en la proximidad de focos de relevancia.
5. Los gráficos de control se muestran como una herramienta adecuada para el seguimiento de la variabilidad de la medida de los equipos. La representación de los resultados obtenidos hasta la fecha permite reducir los niveles de aceptación/rechazo establecidos, sin aumentar su periodicidad. Este hecho pone de manifiesto la existencia de un margen de maniobra en el caso de requerir la reducción de la incertidumbre de la medida.
6. Los equipos sometidos a ensayo de factor corrector cumplen con los criterios de aceptación/rechazo de dicho ensayo, obteniéndose en todos los casos incertidumbres notablemente inferiores al 25% (Tabla 3).
8. Los equipos de atenuación beta muestran valores de corrección superiores a la unidad, a diferencia de los equipos TEOM, cuyo valor es la unidad; lo que denota una medida por defecto. Sin embargo, no obstante, la incertidumbre de los equipos beta se ha mostrado más baja que la de los equipos por gravimetría. Este hecho puede explicarse por la línea de calorifugado incorporada en los equipos beta.

6. NOMENCLATURA

a	Ordenada en el origen de ajuste lineal previo a la corrección, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
b	Pendiente del ajuste lineal previo a la corrección
β	Radiación beta
c	Ordenada en el origen del ajuste lineal realizada la corrección, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
d	Pendiente del ajuste lineal realizada la corrección
F	Estadístico de Fisher
k	Factor de cobertura
n	Número de lecturas
R^2	Coefficiente de determinación
RSS	Suma de residuos de la regresión ortogonal
S_r	Desviación estándar del conjunto de datos de repetibilidad, nmol/mol
S_R	Desviación estándar del conjunto de datos de reproducibilidad, nmol/mol
t	Estadístico de Student
$t_{\text{crítica}}$	Valor crítico del estadístico de Student
t_{exp}	Valor experimental del estadístico de Student
U	Incertidumbre expandida, %
u	Incertidumbre combinada, nmol/mol
$u(i)$	Incertidumbre de la variable i , $\mu\text{g}/\text{m}^3$
u^2	Suma de varianzas
u_i	Contribución a la incertidumbre de la variable i en la Ecuación (22)
u_{MC}	Incertidumbre combinada relativa de la medida del método candidato, %
U_{MC}	Incertidumbre relativa expandida de la medida del método candidato, %
X	Concentración del patrón de referencia, nmol/mol
x_i	Medida obtenida por el método de referencia, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
X_i	Concentración medida por el analizador automático de NO_x , nmol/mol
\bar{X}	Media de las concentraciones medidas por el analizador automático de NO_x , nmol/mol

y_i Medida obtenida por el método candidato en continuo, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$y_{i,cal}$ Medida obtenida por el método candidato en continuo corregida, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Acrónimos:

CAPV Comunidad autónoma del País Vasco

COV Compuestos Orgánicos Volátiles

EPA Environmental Protection Agency

ILAC International Laboratory Accreditation Cooperation

OMS Organización mundial de la salud

RCA Red de Control de Calidad del aire

SAM Sistema Automático de medida

7. BIBLIOGRAFÍA

Crawford, J. H., Bradshaw, J. D., Davis, D. D., Liu S. C., 2003. Nitrogen Oxides and Other Reactive Nitrogen Species, en: Potter, T.D., Colman, B. R. (Eds.). Handbook of Weather Climate and Water, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 61-77.

Currie, L. A., 1999. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, en: Pure and Applied Chemistry, Great Britain, Vol. 67, No. 10, pp. 1699-1723.

Kenneth W., Cecil F. W., 2006. Contaminación del aire: origen y control, Limusa, México.

Manahan, S. E., 2007. Introducción a la química ambiental, Editorial Reverté, México.

Meléndez, J., 2004, Monitorización atmosférica: análisis y medida. Análisis Continuo, en: Martínez, E., Díaz de Mera, Y., (Coords.). Contaminación Atmosférica, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, Castilla-La Mancha, pp. 71-109.

Nebel, B. J., Wright, R. T., 2003. Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible, Pearson Educación, México.

Orozco C., Pérez A., González M.N., Rodríguez F.J, Alfayate J.M., 2003. Contaminación ambiental, una visión desde la química, Thomson, España.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Thermo Electron Corporation, 2005, Manual de Instrucciones Modelo 42i Analizador de Quimioluminiscencia de NO-NO₂-NO_x

Thermo Scientific, 2007, Operating Manual TEOM Series 1400a Ambient Particulate (PM-10) Monitor

Thermo Scientific, 2009, Instruction Manual Model 5014i Beta Continuous Ambient Particulate Monitor

UNE-CEN/TS EX 16450:2014. Sistemas automáticos de medida para la medición de concentración de materia particulada (PM₁₀; PM_{2,5}).

UNE-EN 12341:2015. Calidad del aire-Determinación de la fracción PM₁₀ de la materia particulada en suspensión-Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.

UNE-EN 14211:2012. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia.

UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Referencias a internet:

Environmental Protection Agency (EPA), <https://www3.epa.gov/pm/>, Accedido: 19/04/2016,

Asociación Española para la calidad (AEC), <http://www.aec.es/web/guest/centro-conocimiento/calidad-en-laboratorios-de-ensayo>, Accedido: 19/04/2016,

Asociación Española para la calidad (AEC), <http://www.aec.es/web/guest/centro-conocimiento/sistemas-de-gestion-de-la-calidad>, Accedido: 19/04/2016

Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), <https://www.enac.es/documents/7020/fe823a55-7d8a-45cf-86c3-05342f29c425>, Accedido: 19/04/2016