



VALIDACIÓ DE MÈTODES DE MESURA DE LA QUALITAT DE L'AIRE, CÀLCUL D'INCERTESA I LÍMITS DE QUANTIFICACIÓ

A continuació es realitza una breu exposició de com s'ha dut a terme la validació. Per altra banda es realitza una descripció detallada de com s'han calculat les incerteses de mesura i el límit de quantificació dels diferents contaminants que es vigilen mitjançant la Xarxa Balear de Vigilància de la Qualitat de l'Aire.

Els objectius de qualitat de les dades venen establerts als annexos V i VI del Reial Decret 102/2011, de 28 de gener, relatiu a la millora de la qualitat de l'aire.

Aquest document s'emet per tal de donar publicitat a com la Direcció General de Medi Natural, Educació Ambiental i Canvi Climàtic, a través del laboratori de referència establert per a la Comunitat Autònoma i adscrit a la Secció de Contaminació Atmosfèrica, assegura el compliment d'aquests objectius de qualitat:

Contingut:

SO ₂	2
SH ₂	8
O ₃	14
NO _x	20
NH ₃	26
CO	32
Benzè	38
Partícules (mètode automàtic per absorció beta)	42
Partícules (mètode gravimètric)	44
Metalls	48
Hidrocarburs Policíclics Aromàtics.....	58

Desembre 2013

SO₂: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ DE DIÒXID DE SOFRE PER FLUORESCÈNCIA D'ULTRAVIOLAT

a) Introducció

El mètode es basa en la mesura de la concentració de diòxid de sofre a l'aire ambient a partir de la fluorescència d'ultraviolat. **És un mètode de referència (norma UNE-EN 14212).**

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions del diòxid de sofre i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14212: Aire ambient. Mètode normalitzat de la mesura de la concentració de diòxid de sofre per fluorescència d'ultraviolat.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I=K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

Segons la norma UNE-EN 14212, en el càlcul de la incertesa expandida es tenen en compte els valors reals de les diverses característiques de funcionament d'un analitzador de tipus aprovat i les condicions específiques de l'emplaçament de l'estació de mesura. **La incertesa del mètode no pot ser superior al 15% per a les mesures fixes o al 25% per a les mesures indicatives segons s'especifica a la Directiva 2008/50/CE.**

Abans de la instal·lació i operació d'un analitzador de tipus aprovat en una estació de mesura, s'ha de realitzar un càlcul d'incertesa expandida amb els valors reals de funcionament, obtinguts durant els assajos d'aprovació del tipus i les condicions específiques de l'emplaçament a l'estació de mesura. Aquest càlcul es fa per demostrar que l'analitzador del tipus aprovat compleix els requisits per a tots els valors límit en les condicions reals presents a una estació de mesura específica.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa **de repetibilitat del zero**:

$$u_{r,z} = \frac{s_{r,z}}{\sqrt{n}}$$

$s_{r,z}$ és la desviació estàndard del zero (nmol/mol)

n és el nombre de mesures

- La incertesa de **reproductibilitat**:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{ct\sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit horari**:

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

- La incertesa típica deguda a la variació de la **pressió del gas de mostra** (u_{gp}) en el valor límit horari:

$$u_{gp} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gp} \cdot \frac{\Delta gp}{\sqrt{3}}$$

b_{gp} és el coeficient de sensibilitat de la variació de pressió del gas de mostra (nmol/mol/kPa). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgp és el rang de pressió del gas.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la variació de la **temperatura del gas de mostra** (u_{gt}) en el valor límit horari:

$$u_{gt} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gt} \cdot \frac{\Delta gt}{\sqrt{3}}$$

b_{gt} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura del gas de mostra (nmol/mol/K). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgt és el rang de temperatura del gas.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de variació de la **temperatura circumdant** (nmol/mol):

$$u_{st} = \frac{h_{lv}}{c_t} b_{gt} \sqrt{\frac{(T_{S,max} - T_{S,min})^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

b_{st} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura circumdant (nmol/mol/k)

$T_{s,max}$ és la temperatura màxima de l'emplaçament

$T_{s,min}$ és la temperatura mínima de l'emplaçament

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la desviació de la **variació del voltatge elèctric**:

$$u_v = \frac{h_{lv}}{c_t} b_v \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

b_v és el coeficient de sensibilitat de la variació del voltatge elèctric (nmol/mol)

$V_2 - V_1$ és la màxima variació de voltatge.

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa deguda als **interferents**:

La presència de vapor d'aigua, H_2S , NH_3 , NO , NO_2 i m-xilè interfereixen en la mesura del diòxid de sofre.

La incertesa del vapor d'aigua es calcula així:

$$u_{H_2O} = b_{H_2O} \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}}$$

$u_{H_2O,act}$ Incertesa deguda a la presència de vapor d'aigua (nmol/mol)

$c_{H_2O,max}$ és la concentració màxima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=21 mmol/mol)

$c_{H_2O,min}$ és la concentració mínima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=6 mmol/mol)

b_{H_2O} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de vapor d'aigua.

$$b_{H_2O} = \frac{1}{c_{H_2O}} \left[X_{H_2O,z} + \left(X_{H_2O,ct} - X_{H_2O,z} \right) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{H_2O,z}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{H_2O,ct}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{H_2O} és la concentració d'assaig de l'aigua (19 mmol/mol)

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

La incertesa de la resta d'interferents s'obté d'aquesta manera:

$$u_{int,act} = b_{int} \sqrt{\frac{c_{int,max,act}^2 + c_{int,max,act}c_{int,min,act} + c_{int,min,act}^2}{3}}$$

$c_{int,max}$ és la concentració màxima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

$c_{int,min}$ és la concentració mínima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

A la taula següent es poden veure els valors màxims i mínims dels interferents del diòxid de sofre que es troben a les estacions:

Interferent	Valor mínim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor màxim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor mínim horari (nmol/mol)	Valor màxim horari (nmol/mol)
NH ₃	0	20	0	28,3
H ₂ S	0	5	0	3,53
NO	0	200	0	160,2
NO ₂	0	200	0	104,5
m-xilè	0	40	0	0,009

b_{int} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de l'interferent, en (nmol/mol)/(nmol/mol) o (nmol/mol)/($\mu\text{mol/mol}$):

$$b_{int} = \frac{1}{c_{int}} \left[X_{int,z} + (X_{int,ct} - X_{int,z}) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{int,z}$ és la magnitud d'influència de la concentració màxima d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{int,ct}$ és la magnitud d'influència de la màxima concentració d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració d'assaig c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{int} és la concentració d'assaig de l'interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

S'obté una incertesa per als interferents -sense tenir en compte el vapor d'aigua- amb impacte positiu ($u_{int,pos}$) i una incertesa per als interferents amb impacte negatiu ($u_{int,neg}$).

$$u_{int,pos} = \sqrt{(u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos})^2}$$

$$u_{\text{int,neg}} = \sqrt{(u_{\text{int},1,\text{neg}} + u_{\text{int},2,\text{neg}} + \dots + u_{\text{int},n,\text{neg}})^2}$$

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{\text{int,act,pos}}$ i $u_{\text{int,act,neg}}$.

- La incertesa de l'**error de la mitjana**:

$$u_{av} = \frac{X_{av}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

Es considera menyspreable

- La incertesa de **diferència entre el port de mostra/calibratge**:

$$u_{D_{sc}} = \frac{D_{sc}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

D_{sc} és la diferència entre el port de mostra/calibratge (en %)

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

Aquesta incertesa es té en compte si l'analitzador té diferents ports per al gas de mostra i el gas de calibratge.

- La incertesa de la **deriva a llarg termini del zero**:

$$u_{D_{l,z}} = \frac{D_{l,z}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,z}$ és la deriva a llarg termini del zero (nmol/mol) i es determina a partir de les verificacions fetes entre calibratges.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{D_{l,lv}} = \frac{D_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,lv}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

- La incertesa de **resolució**:

$$u_{\text{resolució}} = \frac{\text{resolució}}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa del **patró**:

La concentració de patró (C) s'obté a partir de la concentració del material de referència (MR), el cabal d'aire zero (A) i el cabal de gas (G). Així, s'empraria la següent fórmula per al càlcul de la incertesa:

$$C=f(MR, A, G)$$

$$[patró] = \frac{[material\ referència]}{Factor\ dilució} = \frac{[material\ ref] \cdot cabal\ gas}{cabal\ gas + cabal\ aire}$$

$$u_{patró} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{patró}}{\partial MR}\right)^2 u_{MR}^2 + \left(\frac{\partial C_{patró}}{\partial A}\right)^2 u_A^2 + \left(\frac{\partial C_{patró}}{\partial G}\right)^2 u_G^2}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa relacionada amb la composició del gas zero es calcula segons les especificacions de la norma:

$$u_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (en nmol/mol)}$$

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,f}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{DSC}^2 + u_{DL,Z}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_r^2 + u_p^2 + u_z^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_z}{b}$$

on s_z és la desviació estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge.

d) Assegurament de la qualitat

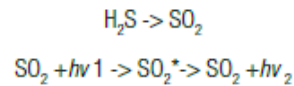
Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Quant als calibratges, s'estableixen uns criteris d'acceptació de l'equip que realitza aquestes mesures. Aquests criteris són resultat de multiplicar per 10 el resultat de la precisió conjunta obtinguda dels darrers calibratges fets a una estació determinada.

SH₂: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ DE SULFUR D'HIDROGEN PER FLUORESCÈNCIA D'ULTRAVIOLAT PRÈVIA OXIDACIÓ CATALÍTICA

a) Introducció

La determinació de sulfur d'hidrogen es basa en la conversió prèvia a SO₂. Una vegada feta la conversió, es determina el diòxid de sofre per fluorescència d'ultraviolat



La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14212: Aire ambient. Mètode normalitzat de la mesura de la concentració de diòxid de sofre per fluorescència d'ultraviolat i s'afegeix la incertesa d'eficiència del convertidor.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I = K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa d'**eficiència del convertidor**:

$$u_{EC} = \left(1 - \frac{E_C}{100}\right) h_{IV}$$

E_C és l'eficiència del convertidor

h_{IV} és el valor de referència tentraminutal del sulfur d'hidrogen (nmol/mol)

A efectes pràctics, la incertesa típica relativa per defecte per a l'eficiència del convertidor s'estableix en el 20% segons les especificacions de l'equip.

$$u_{EC} = 0,2 \cdot h_{IV}$$

- La incertesa **de repetibilitat del zero**:

$$u_{r,z} = \frac{s_{r,z}}{\sqrt{n}}$$

$s_{r,z}$ és la desviació estàndard del zero (nmol/mol)

n és el nombre de mesures

- La incertesa de **reproductibilitat**:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{c_t \sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit horari**:

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

- La incertesa típica deguda a la variació de la **pressió del gas de mostra** (u_{gp}) en el valor límit horari:

$$u_{gp} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gp} \cdot \frac{\Delta gp}{\sqrt{3}}$$

b_{gp} és el coeficient de sensibilitat de la variació de pressió del gas de mostra (nmol/mol/kPa). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgp és el rang de pressió del gas.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la variació de la **temperatura del gas de mostra** (u_{gt}) en el valor límit horari:

$$u_{gt} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gt} \cdot \frac{\Delta gt}{\sqrt{3}}$$

b_{gt} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura del gas de mostra (nmol/mol/K). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgt és el rang de temperatura del gas.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de variació de la **temperatura circumdant** (nmol/mol):

$$u_{st} = \frac{h_{lv}}{c_t} b_{gt} \sqrt{\frac{(T_{s,max} - T_{s,min})^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

b_{st} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura circumdant (nmol/mol/k)

$T_{s,max}$ és la temperatura màxima de l'emplaçament

$T_{s,min}$ és la temperatura mínima de l'emplaçament

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la desviació de la **variació del voltatge elèctric**:

$$u_v = \frac{h_{lv}}{c_t} b_v \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

b_v és el coeficient de sensibilitat de la variació del voltatge elèctric (nmol/mol)

$V_2 - V_1$ és la màxima variació de voltatge.

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa deguda als **interferents**:

La presència de vapor d'aigua, H_2S , NH_3 , NO , NO_2 i m-xilè interfereixen en la mesura del diòxid de sofre

La incertesa del vapor d'aigua es calcula així:

$$u_{H_2O} = b_{H_2O} \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}}$$

$u_{H_2O,act}$ Incertesa deguda a la presència de vapor d'aigua (nmol/mol)

$c_{H_2O,max}$ és la concentració màxima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=21 mmol/mol)

$c_{H_2O,min}$ és la concentració mínima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=6 mmol/mol)

b_{H_2O} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de vapor d'aigua.

$$b_{H_2O} = \frac{1}{c_{H_2O}} \left[X_{H_2O,z} + (X_{H_2O,ct} - X_{H_2O,z}) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{H_2O,z}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{H_2O,ct}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{H_2O} és la concentració d'assaig de l'aigua (19 mmol/mol)

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

La incertesa de la resta d'interferents s'obté d'aquesta manera:

$$u_{int,act} = b_{int} \sqrt{\frac{c_{int,max,act}^2 + c_{int,max,act}c_{int,min,act} + c_{int,min,act}^2}{3}}$$

$c_{int,max}$ és la concentració màxima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

$c_{int,min}$ és la concentració mínima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

A la taula següent es poden veure els valors màxims i mínims dels interferents del diòxid de sofre que es troben a les estacions:

Interferent	Valor mínim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor màxim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor mínim horari (nmol/mol)	Valor màxim horari (nmol/mol)
NH ₃	0	20	0	28,3
H ₂ S	0	5	0	3,53
NO	0	200	0	160,2
NO ₂	0	200	0	104,5
m-xilè	0	40	0	0,009

b_{int} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de l'interferent, en (nmol/mol)/(nmol/mol) o (nmol/mol)/($\mu\text{mol/mol}$):

$$b_{int} = \frac{1}{c_{int}} \left[X_{int,z} + (X_{int,ct} - X_{int,z}) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{int,z}$ és la magnitud d'influència de la concentració màxima d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{int,ct}$ és la magnitud d'influència de la màxima concentració d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració d'assaig c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{int} és la concentració d'assaig de l'interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

S'obté una incertesa per als interferents -sense tenir en compte el vapor d'aigua- amb impacte positiu ($u_{\text{int,pos}}$) i una incertesa per als interferents amb impacte negatiu ($u_{\text{int,neg}}$).

$$u_{\text{int,pos}} = \sqrt{(u_{\text{int},1,\text{pos}} + u_{\text{int},2,\text{pos}} + \dots + u_{\text{int},n,\text{pos}})^2}$$

$$u_{\text{int,neg}} = \sqrt{(u_{\text{int},1,\text{neg}} + u_{\text{int},2,\text{neg}} + \dots + u_{\text{int},n,\text{neg}})^2}$$

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{\text{int,act,pos}}$ i $u_{\text{int,act,neg}}$.

- La incertesa de l'**error de la mitjana**:

$$u_{\text{av}} = \frac{X_{\text{av}}}{100} \cdot \frac{h_{\text{lv}}}{\sqrt{3}}$$

Es considera menyspreable

- La incertesa de **diferència entre el port de mostra/calibratge**:

$$u_{D_{\text{sc}}} = \frac{D_{\text{sc}}}{100} \cdot \frac{h_{\text{lv}}}{\sqrt{3}}$$

D_{sc} és la diferència entre el port de mostra/calibratge (en %)

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

Aquesta incertesa es té en compte si l'analitzador té diferents ports per al gas de mostra i el gas de calibratge.

- La incertesa de la **deriva a llarg termini del zero**:

$$u_{D_{\text{l,z}}} = \frac{D_{\text{l,z}}}{\sqrt{3}}$$

$D_{\text{l,z}}$ és la deriva a llarg termini del zero (nmol/mol) i es determina a partir de les verificacions fetes entre calibratges.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{D_{\text{l,lv}}} = \frac{D_{\text{l,lv}}}{100} \cdot \frac{h_{\text{lv}}}{\sqrt{3}}$$

$D_{\text{l,lv}}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol)

- La incertesa de **resolució**:

$$u_{\text{resolució}} = \frac{\text{resolució}}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa del **patró**:

La concentració de patró (C) s'obté a partir de la concentració del material de referència (MR), el cabal d'aire zero (A) i el cabal de gas (G). Així, s'empraria la següent fórmula per al càlcul de la incertesa:

$$C=f(MR, A, G)$$

$$[\text{patró}] = \frac{[\text{material referència}]}{\text{Factor dilució}} = \frac{[\text{material ref}] \cdot \text{cabal gas}}{\text{cabal gas} + \text{cabal aire}}$$

$$u_{\text{patró}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial MR}\right)^2 u_{MR}^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial A}\right)^2 u_A^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial G}\right)^2 u_G^2}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa relacionada amb la composició del **gas zero** es calcula segons les especificacions de la norma:

$$u_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (en nmol/mol)}$$

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{EC}^2 + u_{r,z}^2 + u_{r,f}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{DSC}^2 + u_{DL,Z}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_r^2 + u_p^2 + u_z^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_z}{b}$$

on s_z és la desviació estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge.

El càlcul del límit de detecció està pendent. Falten certificats de calibratge.

d) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Quant als calibratges, s'han d'establir uns criteris d'acceptació de l'equip que realitza aquestes mesures.

O₃: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ D'OZÓ FOTOMETRIA ULTRAVIOLADA

a) Introducció

El mètode es basa en la mesura de la concentració d'ozó de sofre a l'aire ambient a partir de la fotometria ultraviolada. **És un mètode de referència (norma UNE-EN 14625)**.

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions d'ozó i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14625: Aire ambient. Mètode normalitzat de la mesura de la concentració d'ozó per fotometria ultraviolada.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I=K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

Segons la norma UNE-EN 14212, en el càlcul de la incertesa expandida es tenen en compte els valors reals de les diverses característiques de funcionament d'un analitzador de tipus aprovat i les condicions específiques de l'emplaçament de l'estació de mesura. **La incertesa del mètode no pot ser superior al 15% per a les mesures fixes o al 25% per a les mesures indicatives segons s'especifica a la Directiva 2008/50/CE.**

Abans de la instal·lació i operació d'un analitzador de tipus aprovat en una estació de mesura, s'ha de realitzar un càlcul d'incertesa expandida amb els valors reals de funcionament, obtinguts durant els assajos d'aprovació del tipus i les condicions específiques de l'emplaçament a l'estació de mesura. Aquest càlcul es fa per a demostrar que l'analitzador del tipus aprovat compleix els requisits per a tots els valors límit en les condicions reals presents a una estació de mesura específica.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa **de repetibilitat del zero**:

$$u_{r,z} = \frac{s_{r,z}}{\sqrt{n}}$$

$s_{r,z}$ és la desviació estàndard del zero (nmol/mol)

n és el nombre de mesures

- La incertesa de **reproductibilitat**:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{ct\sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit horari**:

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

- La incertesa típica deguda a la variació de la **pressió del gas de mostra** (u_{gp}) en el valor límit horari:

$$u_{gp} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gp} \cdot \frac{\Delta gp}{\sqrt{3}}$$

b_{gp} és el coeficient de sensibilitat de la variació de pressió del gas de mostra (nmol/mol/kPa). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgp és el rang de pressió del gas.

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la variació de la **temperatura del gas de mostra** (u_{gt}) en el valor límit horari:

$$u_{gt} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gt} \cdot \frac{\Delta gt}{\sqrt{3}}$$

b_{gt} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura del gas de mostra (nmol/mol/K). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgt és el rang de temperatura del gas.

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de variació de la **temperatura circumdant** (nmol/mol):

$$u_{st} = \frac{h_{lv}}{c_t} b_{gt} \sqrt{\frac{(T_{S,max} - T_{S,min})^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

b_{st} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura circumdant (nmol/mol/k)

$T_{s,max}$ és la temperatura màxima de l'emplaçament

$T_{s,min}$ és la temperatura mínima de l'emplaçament

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la desviació de la **variació del voltatge elèctric**:

$$u_v = \frac{h_{lv}}{c_t} b_v \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

b_v és el coeficient de sensibilitat de la variació del voltatge elèctric (nmol/mol)

$V_2 - V_1$ és la màxima variació de voltatge.

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa deguda als **interferents**:

La presència de vapor d'aigua, toluè i m-xilè interfereixen en la mesura de l'ozó.

La incertesa del vapor d'aigua es calcula així:

$$u_{H_2O} = b_{H_2O} \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}}$$

$u_{H_2O,act}$ Incertesa deguda a la presència de vapor d'aigua (nmol/mol)

$c_{H_2O,max}$ és la concentració màxima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=21 mmol/mol)

$c_{H_2O,min}$ és la concentració mínima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=6 mmol/mol)

b_{H_2O} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de vapor d'aigua.

$$b_{H_2O} = \frac{1}{c_{H_2O}} \left[X_{H_2O,z} + \left(X_{H_2O,ct} - X_{H_2O,z} \right) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{H_2O,z}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{H_2O,ct}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{H_2O} és la concentració d'assaig de l'aigua (19 mmol/mol)

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

La incertesa de la resta d'interferents s'obté d'aquesta manera:

$$u_{\text{int,act}} = b_{\text{int}} \sqrt{\frac{c_{\text{int,max,act}}^2 + c_{\text{int,max,act}} c_{\text{int,min,act}} + c_{\text{int,min,act}}^2}{3}}$$

$c_{\text{int,max}}$ és la concentració màxima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

$c_{\text{int,min}}$ és la concentració mínima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

A la taula següent es poden veure els valors màxims i mínims dels interferents de l'ozó que es troben a les estacions:

Interferent	Valor mínim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor màxim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor mínim horari (nmol/mol)	Valor màxim horari ($\mu\text{mol/mol}$)
toluè	0	70	0	0,018
m-xilè	0	40	0	0,009

b_{int} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de l'interferent, en (nmol/mol)/(nmol/mol) o (nmol/mol)/($\mu\text{mol/mol}$):

$$b_{\text{int}} = \frac{1}{c_{\text{int}}} \left[X_{\text{int,z}} + (X_{\text{int,ct}} - X_{\text{int,z}}) \frac{h_{\text{lv}}}{c_{\text{t}}} \right]$$

$X_{\text{int,z}}$ és la magnitud d'influència de la concentració màxima d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{\text{int,ct}}$ és la magnitud d'influència de la màxima concentració d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració d'assaig c_{t} del mesurand, en nmol/mol.

c_{int} és la concentració d'assaig de l'interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

S'obté una incertesa per als interferents -sense tenir en compte el vapor d'aigua- amb impacte positiu ($u_{\text{int,pos}}$) i una incertesa per als interferents amb impacte negatiu ($u_{\text{int,neg}}$).

$$u_{\text{int,pos}} = \sqrt{(u_{\text{int,1,pos}} + u_{\text{int,2,pos}} + \dots + u_{\text{int,n,pos}})^2}$$

$$u_{\text{int,neg}} = \sqrt{(u_{\text{int,1,neg}} + u_{\text{int,2,neg}} + \dots + u_{\text{int,n,neg}})^2}$$

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{\text{int,act,pos}}$ i $u_{\text{int,act,neg}}$.

- La incertesa de l'**error de la mitjana**:

$$u_{av} = \frac{X_{av}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

Es considera menyspreable

- La incertesa de **diferència entre el port de mostra/calibratge**:

$$u_{D_{sc}} = \frac{D_{sc}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

D_{sc} és la diferència entre el port de mostra/calibratge (en %)

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

Aquesta incertesa es té en compte si l'analitzador té diferents ports per al gas de mostra i el gas de calibratge.

- La incertesa de la **deriva a llarg termini del zero**:

$$u_{D_{l,z}} = \frac{D_{l,z}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,z}$ és la deriva a llarg termini del zero (nmol/mol) i es determina a partir de les verificacions fetes entre calibratges.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{D_{l,lv}} = \frac{D_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,lv}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit horari d'ozó (nmol/mol)

- La incertesa de **resolució**:

$$u_{resolució} = \frac{resolució}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa del **patró**:

La incertesa del patró prové del certificat de calibratge. El calibratge es fa amb el patró nacional d'ozó.

$$u_{patró} = \frac{I}{K}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa relacionada amb la composició del gas zero es calcula segons les especificacions de la norma:

$$u_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (en nmol/mol)}$$

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,f}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{DSC}^2 + u_{DL,Z}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_r^2 + u_p^2 + u_z^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_z}{b}$$

on s_z és la desviació estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge

d) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Quant als calibratges, s'estableixen uns criteris d'acceptació de l'equip que realitza aquestes mesures. Aquests criteris són resultat de multiplicar per 10 el resultat de la precisió conjunta obtinguda dels darrers calibratges fets a una estació determinada.

NO_x: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ DE DIÒXID DE NITROGEN I MONÒXID DE NITROGEN PER QUIMIOLUMINISCÈNCIA

a) Introducció

El mètode es basa en la mesura de la concentració de diòxid de nitrogen i monòxid de nitrogen a l'aire ambient per quimioluminiscència. **És un mètode de referència (norma UNE-EN 14211)**.

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions de diòxid de nitrogen i monòxid de nitrogen i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14211: Aire ambient. Mètode normalitzat de la mesura de la concentració de diòxid de nitrogen i monòxid de nitrogen per quimioluminiscència.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I=K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

Segons la norma UNE-EN 14211, en el càlcul de la incertesa expandida es tenen en compte els valors reals de les diverses característiques de funcionament d'un analitzador de tipus aprovat i les condicions específiques de l'emplaçament de l'estació de mesura. **La incertesa del mètode no pot ser superior al 15% per a les mesures fixes o al 25% per a les mesures indicatives segons s'especifica a la Directiva 2008/50/CE.**

Abans de la instal·lació i operació d'un analitzador de tipus aprovat en una estació de mesura, s'ha de realitzar un càlcul d'incertesa expandida amb els valors reals de funcionament, obtinguts durant els assajos d'aprovació del tipus i les condicions específiques de l'emplaçament a l'estació de mesura. Aquest càlcul es fa per a demostrar que l'analitzador del tipus aprovat compleix els requisits per a tots els valors límit en les condicions reals presents a una estació de mesura específica.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa **de repetibilitat del zero**:

$$u_{r,z} = \frac{s_{r,z}}{\sqrt{n}}$$

$s_{r,z}$ és la desviació estàndard del zero (nmol/mol)

n és el nombre de mesures

- La incertesa de **reproductibilitat**:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{c_t \sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit horari**:

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

- La incertesa típica deguda a la variació de la **pressió del gas de mostra** (u_{gp}) en el valor límit horari:

$$u_{gp} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gp} \cdot \frac{\Delta gp}{\sqrt{3}}$$

b_{gp} és el coeficient de sensibilitat de la variació de pressió del gas de mostra (nmol/mol/kPa). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgp és el rang de pressió del gas.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la variació de la **temperatura del gas de mostra** (u_{gt}) en el valor límit horari:

$$u_{gt} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gt} \cdot \frac{\Delta gt}{\sqrt{3}}$$

b_{gt} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura del gas de mostra (nmol/mol/K). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgt és el rang de temperatura del gas.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de variació de la **temperatura circumdant** (nmol/mol):

$$u_{st} = \frac{h_{lv}}{c_t} b_{gt} \sqrt{\frac{(T_{S,max} - T_{S,min})^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

b_{st} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura circumdant (nmol/mol/k)

$T_{s,max}$ és la temperatura màxima de l'emplaçament

$T_{s,min}$ és la temperatura mínima de l'emplaçament

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la desviació de la **variació del voltatge elèctric**:

$$u_v = \frac{h_{lv}}{c_t} b_v \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

b_v és el coeficient de sensibilitat de la variació del voltatge elèctric (nmol/mol)

$V_2 - V_1$ és la màxima variació de voltatge.

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa deguda als **interferents**:

La presència de vapor d'aigua, H_2S , NH_3 i O_3 interfereixen en la mesura dels òxids de nitrogen.

La incertesa del vapor d'aigua es calcula així:

$$u_{H_2O} = b_{H_2O} \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}}$$

$u_{H_2O,act}$ Incertesa deguda a la presència de vapor d'aigua (nmol/mol)

$c_{H_2O,max}$ és la concentració màxima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=21 mmol/mol)

$c_{H_2O,min}$ és la concentració mínima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=6 mmol/mol)

b_{H_2O} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de vapor d'aigua.

$$b_{H_2O} = \frac{1}{c_{H_2O}} \left[X_{H_2O,z} + \left(X_{H_2O,ct} - X_{H_2O,z} \right) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{H_2O,z}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{H_2O,ct}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{H_2O} és la concentració d'assaig de l'aigua (19 mmol/mol)

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

La incertesa de la resta d'interferents s'obté d'aquesta manera:

$$u_{int,act} = b_{int} \sqrt{\frac{c_{int,max,act}^2 + c_{int,max,act}c_{int,min,act} + c_{int,min,act}^2}{3}}$$

$c_{int,max}$ és la concentració màxima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

$c_{int,min}$ és la concentració mínima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

A la taula següent es poden veure els valors màxims i mínims dels interferents del diòxid de nitrogen que es troben a les estacions:

Interferent	Valor mínim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor màxim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor mínim horari (nmol/mol)	Valor màxim horari (nmol/mol)
NH_3	0	20	0	28,3
CO_2	720	1282	393	700
O_3	0	180	0	90

Les dades de CO_2 són orientatives.

b_{int} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de l'interferent, en (nmol/mol)/(nmol/mol) o (nmol/mol)/($\mu\text{mol/mol}$):

$$b_{int} = \frac{1}{c_{int}} \left[X_{int,z} + (X_{int,ct} - X_{int,z}) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{int,z}$ és la magnitud d'influència de la concentració màxima d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{int,ct}$ és la magnitud d'influència de la màxima concentració d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració d'assaig c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{int} és la concentració d'assaig de l'interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

S'obté una incertesa per als interferents -sense tenir en compte el vapor d'aigua- amb impacte positiu ($u_{int,pos}$) i una incertesa per als interferents amb impacte negatiu ($u_{int,neg}$).

$$u_{int,pos} = \sqrt{(u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos})^2}$$

$$u_{int,neg} = \sqrt{(u_{int,1,neg} + u_{int,2,neg} + \dots + u_{int,n,neg})^2}$$

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{int,act,pos}$ i $u_{int,act,neg}$.

- La incertesa de l'**error de la mitjana**:

$$u_{av} = \frac{X_{av}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

Es considera menyspreable

- La incertesa de **diferència entre el port de mostra/calibratge**:

$$u_{D_{sc}} = \frac{D_{sc}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

D_{sc} és la diferència entre el port de mostra/calibratge (en %)

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

Aquesta incertesa es té en compte si l'analitzador té diferents ports per al gas de mostra i el gas de calibratge.

- La incertesa de la **deriva a llarg termini del zero**:

$$u_{D_{l,z}} = \frac{D_{l,z}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,z}$ és la deriva a llarg termini del zero (nmol/mol) i es determina a partir de les verificacions fetes entre calibratges.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{D_{l,lv}} = \frac{D_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,lv}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

- La incertesa de **resolució**:

$$u_{resolució} = \frac{resolució}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa del **patró**:

La concentració de patró (C) s'obté a partir de la concentració del material de referència (MR), el cabal d'aire zero (A) i el cabal de gas (G). Així, s'empraria la següent fórmula per al càlcul de la incertesa:

$$C=f(MR, A, G)$$

$$[\text{patr3}] = \frac{[\text{material refer3ncia}]}{\text{Factor diluci3}} = \frac{[\text{material ref}] \cdot \text{cabal gas}}{\text{cabal gas} + \text{cabal aire}}$$

$$u_{\text{patr3}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{patr3}}}{\partial MR}\right)^2 u_{MR}^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patr3}}}{\partial A}\right)^2 u_A^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patr3}}}{\partial G}\right)^2 u_G^2}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa relacionada amb la composici3 del gas zero es calcula segons les especificacions de la norma:

$$u_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (en nmol/mol)}$$

- La incertesa d'efici3ncia del convertidor (en el cas de determinar NO₂):

$$u_{EC} = \left(1 - \frac{Ec}{100}\right) h_{lv}$$

Ec és l'efici3ncia del convertidor

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

A efectes pràctics, la incertesa típica relativa per defecte per a l'efici3ncia del convertidor s'estableix en el 2%.

$$u_{EC} = 0,02 \cdot h_{lv}$$

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,f}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{DSC}^2 + u_{DL,Z}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_r^2 + u_p^2 + u_z^2 + u_{EC}^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_z}{b}$$

on s_z és la desviaci3 estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge.

d) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Quant als calibratges, s'estableixen uns criteris d'acceptaci3 de l'equip que realitza aquestes mesures. Aquests criteris són resultat de multiplicar per 10 el resultat de la precisi3 conjunta obtinguda dels darrers calibratges fets a una estaci3 determinada.

NH₃: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ D'AMONIAC PER QUIMIOLUMINISCÈNCIA PRÈVIA CATÀLISIS OXIDATIVA

a) Introducció

La determinació d'amoniac es basa en la conversió de l'amoniac i del diòxid de nitrogen en NO. D'aquesta manera, es pot mesurar el nitrogen total ($N_t = NO + NO_2 + NH_3$). La mesura es fa per quimioluminescència, segons el mètode de referència **UNE-EN 14211**. Si es resten els valors obtinguts per al NOx del N_t s'obté l'amoniac.

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions de diòxid de nitrogen i monòxid de nitrogen i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14211: Aire ambient. Mètode normalitzat de la mesura de la concentració de diòxid de nitrogen i monòxid de nitrogen per quimioluminescència i s'afegeix la incertesa d'eficiència del convertidor.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I = K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que $K=2$.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa d'**eficiència del convertidor**:

$$u_{EC} = \left(1 - \frac{EC}{100}\right) h_{lv}$$

EC és l'eficiència del convertidor

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

No s'han trobat dades quant a l'eficiència de la conversió de NH₃ a NO. Pendent.

- La incertesa **de repetibilitat del zero**:

$$u_{r,z} = \frac{s_{r,z}}{\sqrt{n}}$$

$s_{r,z}$ és la desviació estàndard del zero (nmol/mol)

n és el nombre de mesures

- La incertesa de **reproductibilitat**:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{c_t \sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit horari**:

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

- La incertesa típica deguda a la variació de la **pressió del gas de mostra** (u_{gp}) en el valor límit horari:

$$u_{gp} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gp} \cdot \frac{\Delta gp}{\sqrt{3}}$$

b_{gp} és el coeficient de sensibilitat de la variació de pressió del gas de mostra (nmol/mol/kPa). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgp és el rang de pressió del gas.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la variació de la **temperatura del gas de mostra** (u_{gt}) en el valor límit horari:

$$u_{gt} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gt} \cdot \frac{\Delta gt}{\sqrt{3}}$$

b_{gt} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura del gas de mostra (nmol/mol/K). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgt és el rang de temperatura del gas.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de variació de la **temperatura circumdant** (nmol/mol):

$$u_{st} = \frac{h_{lv}}{c_t} b_{gt} \sqrt{\frac{(T_{S,max} - T_{S,min})^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

b_{st} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura circumdant (nmol/mol/k)

$T_{s,max}$ és la temperatura màxima de l'emplaçament

$T_{s,min}$ és la temperatura mínima de l'emplaçament

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la desviació de la **variació del voltatge elèctric**:

$$u_v = \frac{h_{lv}}{c_t} b_v \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

b_v és el coeficient de sensibilitat de la variació del voltatge elèctric (nmol/mol)

$V_2 - V_1$ és la màxima variació de voltatge.

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa deguda als **interferents**:

La presència de vapor d'aigua, H_2S , NH_3 i O_3 interfereixen en la mesura dels òxids de nitrogen.

La incertesa del vapor d'aigua es calcula així:

$$u_{H_2O} = b_{H_2O} \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}}$$

$u_{H_2O,act}$ Incertesa deguda a la presència de vapor d'aigua (nmol/mol)

$c_{H_2O,max}$ és la concentració màxima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=21 mmol/mol)

$c_{H_2O,min}$ és la concentració mínima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=6 mmol/mol)

b_{H_2O} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de vapor d'aigua.

$$b_{H_2O} = \frac{1}{c_{H_2O}} \left[X_{H_2O,z} + \left(X_{H_2O,ct} - X_{H_2O,z} \right) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{H_2O,z}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{H_2O,ct}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{H_2O} és la concentració d'assaig de l'aigua (19 mmol/mol)

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

La incertesa de la resta d'interferents s'obté d'aquesta manera:

$$u_{int,act} = b_{int} \sqrt{\frac{c_{int,max,act}^2 + c_{int,max,act}c_{int,min,act} + c_{int,min,act}^2}{3}}$$

$c_{int,max}$ és la concentració màxima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

$c_{int,min}$ és la concentració mínima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

A la taula següent es poden veure els valors màxims i mínims dels interferents del diòxid de nitrogen que es troben a les estacions:

Interferent	Valor mínim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor màxim horari ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor mínim horari (nmol/mol)	Valor màxim horari (nmol/mol)
CO ₂	720	1282	393	700
O ₃	0	180	0	90

b_{int} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de l'interferent, en (nmol/mol)/(nmol/mol) o (nmol/mol)/($\mu\text{mol/mol}$):

$$b_{int} = \frac{1}{c_{int}} \left[X_{int,z} + (X_{int,ct} - X_{int,z}) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{int,z}$ és la magnitud d'influència de la concentració màxima d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{int,ct}$ és la magnitud d'influència de la màxima concentració d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració d'assaig c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{int} és la concentració d'assaig de l'interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

S'obté una incertesa per als interferents -sense tenir en compte el vapor d'aigua- amb impacte positiu ($u_{int,pos}$) i una incertesa per als interferents amb impacte negatiu ($u_{int,neg}$).

$$u_{int,pos} = \sqrt{(u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos})^2}$$

$$u_{int,neg} = \sqrt{(u_{int,1,neg} + u_{int,2,neg} + \dots + u_{int,n,neg})^2}$$

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{\text{int,act,pos}}$ i $u_{\text{int,act,neg}}$.

- La incertesa de l'**error de la mitjana**:

$$u_{av} = \frac{X_{av}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

Es considera menyspreable

- La incertesa de **diferència entre el port de mostra/calibratge**:

$$u_{D_{sc}} = \frac{D_{sc}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

D_{sc} és la diferència entre el port de mostra/calibratge (en %)

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

Aquesta incertesa es té en compte si l'analitzador té diferents ports per al gas de mostra i el gas de calibratge.

- La incertesa de la **deriva a llarg termini del zero**:

$$u_{D_{l,z}} = \frac{D_{l,z}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,z}$ és la deriva a llarg termini del zero (nmol/mol) i es determina a partir de les verificacions fetes entre calibratges.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{D_{l,lv}} = \frac{D_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,lv}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit horari (nmol/mol)

- La incertesa de **resolució**:

$$u_{\text{resolució}} = \frac{\text{resolució}}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa del **patró**:

La concentració de patró (C) s'obté a partir de la concentració del material de referència (MR), el cabal d'aire zero (A) i el cabal de gas (G). Així, s'empraria la següent fórmula per al càlcul de la incertesa:

$$C=f(\text{MR}, A, G)$$

$$[\text{patró}] = \frac{[\text{material referència}]}{\text{Factor dilució}} = \frac{[\text{material ref}] \cdot \text{cabal gas}}{\text{cabal gas} + \text{cabal aire}}$$

$$u_{\text{patró}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial MR}\right)^2 u_{MR}^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial A}\right)^2 u_A^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial G}\right)^2 u_G^2}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa relacionada amb la composició del gas zero es calcula segons les especificacions de la norma:

$$u_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (en nmol/mol)}$$

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,f}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{DSC}^2 + u_{DL,Z}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_r^2 + u_p^2 + u_z^2 + u_{EC}^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_z}{b}$$

on s_z és la desviació estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge.

d) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Quant als calibratges, se han d'establir uns criteris d'acceptació de l'equip que realitza aquestes mesures.

CO: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ DE MONÒXID DE CARBONI PER ESPECTROSCÒPIA INFRAROJA NO DISPERSIVA

a) Introducció

El mètode es basa en la mesura de la concentració de monòxid de carboni a l'aire ambient a partir de l'espectroscòpia infraroja no dispersiva. **És un mètode de referència (norma UNE-EN 14626)**.

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions del monòxid de carboni i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14626: Qualitat de l'aire ambient. Mètode normalitzat de mesura de la concentració de monòxid de carboni per espectroscòpia infraroja no dispersiva.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I=K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

Segons la norma UNE-EN 14626, en el càlcul de la incertesa expandida es tenen en compte els valors reals de les diverses característiques de funcionament d'un analitzador de tipus aprovat i les condicions específiques de l'emplaçament de l'estació de mesura. **La incertesa del mètode no pot ser superior al 15% per a les mesures fixes o al 30% per a les mesures indicatives segons s'especifica a la Directiva 2008/50/CE.**

Abans de la instal·lació i operació d'un analitzador de tipus aprovat en una estació de mesura, s'ha de realitzar un càlcul d'incertesa expandida amb els valors reals de funcionament, obtinguts durant els assajos d'aprovació del tipus i les condicions específiques de l'emplaçament a l'estació de mesura. Aquest càlcul es fa per a demostrar que l'analitzador del tipus aprovat compleix els requisits per a tots els valors límit en les condicions reals presents a una estació de mesura específica.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa **de repetibilitat del zero**:

$$u_{r,z} = \frac{s_{r,z}}{\sqrt{n}}$$

$s_{r,z}$ és la desviació estàndard del zero (nmol/mol)

n és el nombre de mesures

- La incertesa de **reproductibilitat**:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{ct\sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit horari**:

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

- La incertesa típica deguda a la variació de la **pressió del gas de mostra** (u_{gp}) en el valor límit horari:

$$u_{gp} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gp} \cdot \frac{\Delta gp}{\sqrt{3}}$$

b_{gp} és el coeficient de sensibilitat de la variació de pressió del gas de mostra (nmol/mol/kPa). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgp és el rang de pressió del gas.

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la variació de la **temperatura del gas de mostra** (u_{gt}) en el valor límit horari:

$$u_{gt} = \frac{h_{lv}}{c_t} \cdot b_{gt} \cdot \frac{\Delta gt}{\sqrt{3}}$$

b_{gt} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura del gas de mostra (nmol/mol/K). Aquest valor prové de l'assaig del tipus.

Δgt és el rang de temperatura del gas.

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de variació de la **temperatura circumdant** (nmol/mol):

$$u_{st} = \frac{h_{lv}}{c_t} b_{gt} \sqrt{\frac{(T_{S,max} - T_{S,min})^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

b_{st} és el coeficient de sensibilitat de la variació de la temperatura circumdant (nmol/mol/k)

$T_{s,max}$ és la temperatura màxima de l'emplaçament

$T_{s,min}$ és la temperatura mínima de l'emplaçament

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa de la desviació de la **variació del voltatge elèctric:**

$$u_v = \frac{h_{lv}}{c_t} b_v \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}}$$

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

b_v és el coeficient de sensibilitat de la variació del voltatge elèctric (nmol/mol)

$V_2 - V_1$ és la màxima variació de voltatge.

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

- La incertesa deguda als **interferents:**

La presència de vapor d'aigua, CO₂, NO i N₂O interfereixen en la mesura del monòxid de carboni

La incertesa del vapor d'aigua es calcula així:

$$u_{H_2O} = b_{H_2O} \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}}$$

$u_{H_2O,act}$ Incertesa deguda a la presència de vapor d'aigua (nmol/mol)

$c_{H_2O,max}$ és la concentració màxima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=21 mmol/mol)

$c_{H_2O,min}$ és la concentració mínima de vapor d'aigua, en mmol/mol (=6 mmol/mol)

b_{H_2O} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de vapor d'aigua.

$$b_{H_2O} = \frac{1}{c_{H_2O}} \left[X_{H_2O,z} + \left(X_{H_2O,ct} - X_{H_2O,z} \right) \frac{h_{lv}}{c_t} \right]$$

$X_{H_2O,z}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{H_2O,ct}$ és la magnitud d'influència d'una concentració d'aigua de 19 mmol/mol per a la concentració c_t del mesurand, en nmol/mol.

c_{H_2O} és la concentració d'assaig de l'aigua (19 mmol/mol)

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol)

La incertesa de la resta d'interferents s'obté d'aquesta manera:

$$u_{\text{int,act}} = b_{\text{int}} \sqrt{\frac{c_{\text{int,max,act}}^2 + c_{\text{int,max,act}}c_{\text{int,min,act}} + c_{\text{int,min,act}}^2}{3}}$$

$c_{\text{int,max}}$ és la concentració màxima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

$c_{\text{int,min}}$ és la concentració mínima del compost interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

A la taula següent es poden veure els valors màxims i mínims dels interferents del monòxid de carboni que es troben a les estacions:

Interferent	Valor mínim horari (nmol/mol)	Valor màxim horari (nmol/mol)
CO₂	393	700
NO	0	160,2
N₂O	300	455

Les dades de CO₂ i N₂O són orientatives. Les de N₂O s'han tret dels resultats trobats a Edimburg segons l'article: Daniela Famulari, Eiko Nemitz, Chiara Di Marco, Gavin J. Phillips, Rick Thomas, Emily House, David Fowler, Eddy-covariance measurements of nitrous oxide fluxes above a city, *Agricultural and Forest Meteorology* 150 (2010) 786–793.

Per una altra banda, b_{int} és el coeficient de sensibilitat degut a la presència de l'interferent, en (nmol/mol)/(nmol/mol) o (nmol/mol)/($\mu\text{mol/mol}$):

$$b_{\text{int}} = \frac{1}{c_{\text{int}}} \left[X_{\text{int,z}} + (X_{\text{int,ct}} - X_{\text{int,z}}) \frac{h_{\text{lv}}}{c_{\text{t}}} \right]$$

$X_{\text{int,z}}$ és la magnitud d'influència de la concentració màxima d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració zero del mesurand, en nmol/mol.

$X_{\text{int,ct}}$ és la magnitud d'influència de la màxima concentració d'interferent (en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$) per a la concentració d'assaig c_{t} del mesurand, en nmol/mol.

c_{int} és la concentració d'assaig de l'interferent, en nmol/mol o $\mu\text{mol/mol}$.

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

S'obté una incertesa per als interferents -sense tenir en compte el vapor d'aigua- amb impacte positiu ($u_{\text{int,pos}}$) i una incertesa per als interferents amb impacte negatiu ($u_{\text{int,neg}}$).

$$u_{\text{int,pos}} = \sqrt{(u_{\text{int,1,pos}} + u_{\text{int,2,pos}} + \dots + u_{\text{int,n,pos}})^2}$$

$$u_{\text{int,neg}} = \sqrt{(u_{\text{int,1,neg}} + u_{\text{int,2,neg}} + \dots + u_{\text{int,n,neg}})^2}$$

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{int,act,pos}$ i $u_{int,act,neg}$.

- La incertesa de l'**error de la mitjana**:

$$u_{av} = \frac{X_{av}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

Es considera menyspreable

- La incertesa de **diferència entre el port de mostra/calibratge**:

$$u_{D_{sc}} = \frac{D_{sc}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

D_{sc} és la diferència entre el port de mostra/calibratge (en %)

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

Aquesta incertesa es té en compte si l'analitzador té diferents ports per al gas de mostra i el gas de calibratge.

- La incertesa de la **deriva a llarg termini del zero**:

$$u_{D_{l,z}} = \frac{D_{l,z}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,z}$ és la deriva a llarg termini del zero (nmol/mol) i es determina a partir de les verificacions fetes entre calibratges.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{D_{l,lv}} = \frac{D_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,lv}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit de 8 h de monòxid de carboni (nmol/mol)

- La incertesa de **resolució**:

$$u_{resolució} = \frac{resolució}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa del **patró**:

La concentració de patró (C) s'obté a partir de la concentració del material de referència (MR), el cabal d'aire zero (A) i el cabal de gas (G). Així, s'empraria la següent fórmula per al càlcul de la incertesa:

$$C=f(MR, A, G)$$

$$[\text{patró}] = \frac{[\text{material referència}]}{\text{Factor dilució}} = \frac{[\text{material ref}] \cdot \text{cabal gas}}{\text{cabal gas} + \text{cabal aire}}$$

$$u_{\text{patró}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial MR}\right)^2 u_{MR}^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial A}\right)^2 u_A^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial G}\right)^2 u_G^2}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa relacionada amb la composició del gas zero es calcula segons les especificacions de la norma:

$$u_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (en nmol/mol)}$$

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,f}^2 + u_{l,lv}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{DSC}^2 + u_{DL,Z}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_r^2 + u_p^2 + u_z^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_z}{b}$$

on s_z és la desviació estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge.

d) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Quant als calibratges, s'estableixen uns criteris d'acceptació de l'equip que realitza aquestes mesures. Aquests criteris són resultat de multiplicar per 10 el resultat de la precisió conjunta obtinguda dels darrers calibratges fets a una estació determinada.

Benzè: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA CONCENTRACIÓ DE BENZÈ PER ASPIRACIÓ AMB CROMATOGRÀFIA DE GASOS IN SITU

a) Introducció

El mètode es basa en la mesura de la concentració de benzè a l'aire ambient per aspiració amb cromatografia de gasos in situ. **És un mètode de referència (norma UNE-EN 14662-3)**.

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions del benzè i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

La validació s'ha realitzat tenint en compte tots els calibratges trimestrals que s'han fet als equips entre 2010 i 2012. S'han tingut en compte tots aquests resultats per determinar la deriva dels equips, els criteris d'acceptació de verificacions i calibratges i fer els càlculs d'incertesa de mesura i els càlculs dels límits de quantificació i/o detecció.

b) Càlcul incertesa

Es realitza d'acord amb les especificacions de la norma UNE-EN 14662-3: Qualitat de l'aire ambient. Mètode normalitzat de la mesura de les concentracions de benzè. Part 3: Mostreig automàtic per aspiració amb cromatografia de gasos in situ.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I=K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

La incertesa del mètode no pot ser superior al 15% per a les mesures fixes o al 25% per a les mesures indicatives segons s'especifica a la Directiva 2008/50/CE.

A la incertesa combinada hi contribueixen les següents incerteses:

- La incertesa de **falta d'ajust en el valor límit per a la protecció de la salut humana:**

$$u_{l,lv} = \frac{X_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$X_{l,lv}$ és el residu màxim a partir de la funció de regressió lineal, en %.

h_{lv} és el valor límit per a la protecció de la salut humana de benzè (nmol/mol)

En el càlcul d'incertesa s'ha d'agafar com a u_{int} el valor més alt entre $u_{int,act,pos}$ i $u_{int,act,neg}$.

- La incertesa de la **humitat relativa:**

$$u_{HR} = \frac{\text{error màxim HR}(\%)}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{2\sqrt{3}}$$

h_{lv} és el valor límit per a la protecció humana de benzè (nmol/mol)

HR és l'efecte de la interferència de la humitat relativa

L'error màxim degut a la humitat és del 5%.

- La incertesa de la **interferència d'ozó**:

$$u_{O_3} = \frac{\text{error màxim } O_3 (\%)}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{2\sqrt{3}}$$

L'error màxim per la presència d'ozó és del 5%.

- La incertesa de la interferència de la suma dels possibles compostos orgànics interferents en el valor límit:

$$u_{corg} = \frac{\text{error màxim compostos orgànics}(\%)}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{2\sqrt{3}}$$

L'error màxim per la presència de compostos orgànics és del 5%.

- La incertesa de la **temperatura circumdant**:

$$u_{TS} = \frac{b_{TS} \cdot |\Delta T_s|}{2\sqrt{3}}$$

b_{TS} és el coeficient de sensibilitat (($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/K) i es calcula així:

$$b_{TS} = \frac{|c_{TS, \text{màx}} - c_{TS, \text{mín}}|}{|\Delta T_s|}$$

- La incertesa del **voltatge**:

$$u_v = \frac{b_v \cdot |\Delta V|}{2\sqrt{3}}$$

on b_v es calcula d'aquesta manera:

$$b_v = \frac{|c_{v\text{màx}} - c_{v\text{mín}}|}{|\Delta V|}$$

- La incertesa de la **pressió ambiental**:

$$u_p = \frac{b_p \cdot |\Delta P|}{2\sqrt{3}}$$

- La incertesa de la desviació típica de reproductibilitat en condicions de camp:

Es calcula a partir de dades de mesura en paral·lel obtingudes durant l'assaig de camp. $\bar{d}_f = \frac{\sum df,i}{n}$

df_i és la diferència en una mesura paral·lela

n és el número de mesures paral·leles

En el nostre cas, l'hem estimada de la manera següent ja que no s'han fet mesures en paral·lel:

$$u_{r,f} = \frac{h_{lv} \cdot s}{c_t \sqrt{n}}$$

s és la desviació estàndard estimada dels darrers calibratges.

h_{lv} és el valor límit horari de diòxid de sofre (nmol/mol).

c_t és la concentració del gas d'assaig (nmol/mol).

- La incertesa del **patró**:

La concentració de patró (C) s'obté a partir de la concentració del material de referència (MR), el cabal d'aire zero (A) i el cabal de gas (G). Així, s'empraria la fórmula següent per al càlcul de la incertesa:

$$C = f(MR, A, G)$$

$$[\text{patró}] = \frac{[\text{material referència}]}{\text{Factor dilució}} = \frac{[\text{material ref}] \cdot \text{cabal gas}}{\text{cabal gas} + \text{cabal aire}}$$

$$u_{\text{patró}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial MR}\right)^2 u_{MR}^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial A}\right)^2 u_A^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{patró}}}{\partial G}\right)^2 u_G^2}$$

Les incerteses dels cabals d'aire i gas es troben al certificat de calibratge de la calibradora.

- La incertesa **de deriva a llarg termini** en el nivell del valor límit horari:

$$u_{Dl,lv} = \frac{D_{l,lv}}{100} \cdot \frac{h_{lv}}{\sqrt{3}}$$

$D_{l,lv}$ és la deriva a llarg termini del rang

h_{lv} és el valor límit per a la protecció de la salut humana de benzè (nmol/mol)

Finalment, la incertesa combinada quedaria així:

$$u = \sqrt{u_{l,lv}^2 + u_{DL,lv}^2 + u_{patró}^2 + u_{ST}^2 + u_p^2 + u_v^2 + u_{HR}^2 + u_{r,f}^2 + u_{O3}^2 + u_{corg}^2}$$

c) Càlcul límit de detecció

Segons la norma *UNE-EN 14662-3*, el límit de detecció es calcula així:

$$L = \frac{t_{n-1;0,95} \cdot s_{x0,5}}{B}$$

on $s_{x0,5}$ és la desviació típica per a $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; b , el pendent de la recta de calibratge i $t_{n-1;0,95}$, el factor de Student per a un nivell de confiança del 95% de dues cues.

Finalment el càlcul del límit de detecció s'ha fet d'aquesta manera:

$$LD = \frac{3,3 \cdot s_z}{b}$$

on s_z és la desviació estàndard de la resposta del analitzador al zero i b és el pendent de la recta de calibratge

d) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Partícules (mètode automàtic per absorció beta): VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE MESURA DE LA MASSA PARTICULADA SOBRE UN FILTRE MÈTODE D'ABSORCIÓ DE RADIACIÓ BETA

a) Introducció

El mètode es basa en la mesura de la concentració de la massa particulada a partir de l'absorció de radiació beta. **És un mètode de referència (norma UNE-EN 10473).**

S'ha d'avaluar l'efecte dels paràmetres implicats en la mesura de les concentracions de partícules i establir si escau uns criteris d'acceptació dels calibratges o verificacions de l'equip que realitza aquestes mesures.

Aquest mètode s'haurà d'adaptar a la norma **EN 16450**, que es realitzarà un cop que aquesta s'hagi publicat en la seva versió UNE.

b) Càlcul incertesa

A la norma no s'especifica com afecten les diferents variables al càlcul de la incertesa. Per aquest motiu, el càlcul de la incertesa combinada es fa basant-se en els resultats obtinguts a campanyes on s'han fet mesures en paral·lel amb un captador de referència. Aquesta manera de calcular la incertesa seria, de certa manera, similar a la d'una caixa negra:

$$u_{\text{mètode automàtic}} = \sqrt{u^2_{\text{mètode referència}} + u^2_{\text{diferència mètodes}}}$$

La incertesa del mètode de referència s'obté a partir dels resultats obtinguts amb el mètode gravimètric.

$$u_{\text{diferència mètodes}} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n}$$

on

$y_{i,1}$ i $y_{i,2}$ són els resultats de les mesures paral·leles fetes amb el mètode de referència i l'automàtic, respectivament.

n és el nombre de les mesures paral·leles realitzades

Per a calcular la incertesa del mètode automàtic, la incertesa del mètode de referència i la de la diferència dels mètodes es donarà en percentatge.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I = K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u , la incertesa combinada. Es considera que $K=2$.

La incertesa del mètode no pot ser superior al 25% per a les mesures fixes o al 50% per a les mesures indicatives segons s'especifica al RD 102/2011.

c) Assegurament de la qualitat

Periòdicament, l'empresa encarregada del manteniment de les estacions fa uns manteniments i comprovacions dels equips d'acord amb els requisits de la norma.

Es comprova que el cabal de mostreig es trobi dins del $\pm 5\%$ del valor inicial.

Partícules (mètode gravimètric): VALIDACIÓ PARTÍCULES PM10 PER MÈTODE GRAVIMÈTRIC

La validació del mètode de PM10 s'ha fet segons l'indicat al procediment P8 Procediment de validació de mètodes d'assaig i d'assegurament de la qualitat.

a) Planificació validació

Primerament, s'avalua l'efecte dels paràmetres implicats en la determinació de partícules PM10 i s'estableixen els criteris d'acceptació dels calibratges dels equips que realitzen aquestes mesures. Aquests criteris podran venir establerts a les Normes Internacionals de les quals provingui el mètode o bé a la legislació per la qual s'aplica aquest mètode. Els equips implicats són la balança, el captador i el termohigròmetre:

- **Captador.** Cada tres mesos s'haurà de verificar el cabal i cada sis, s'haurà de calibrar. S'emprarà un cabalímetre calibrat per un laboratori acreditat. S'acceptarà el calibratge si la incertesa a un cabal de 2,3 m³/h és inferior al 2%. **El calibratge del cabal s'hauria de fer en condicions normals.**
- **Cabalímetre.** S'accepta el calibratge del cabalímetre si la incertesa expandida (per a un nivell de confiança del 95%) del patró és millor que el 2 % en condicions de laboratori segons els criteris establerts a la norma UNE-EN 14907 i norma UNE-EN 12341.
- **Sala de pesades.** La preparació i pesada dels filtres es farà a una sala on es controlin de forma contínua la temperatura i la humitat (norma UNE-EN 14907). La temperatura haurà de ser 20±1°C i la humitat relativa, 50±5 %. El laboratori de l'Atmosfera disposa d'una sala de pesades des de l'any 2007. Per a la mesura d'aquests paràmetres s'empren termohigròmetres que han estat calibrats prèviament per un laboratori acreditat.
- **Termohigròmetre.** S'accepta el calibratge si la incertesa (95%) de la mesura de la temperatura és millor que ± 0,5 K i la de les mesures d'humitat relativa millor que ± 2,0% HR segons els criteris establerts a la norma UNE-EN 14907. Els sensors es verifiquen almenys cada 3 mesos.
- **Balança.** La resolució de la balança serà igual o millor de 10 µg. S'han establert criteris d'acceptació així com els detalls del calibratge.

b) Càlculs incertesa

Els càlculs es varen realitzar seguint el mètode indicat a la norma UNE-EN 14907.

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I = k \cdot u_c$$

On K és el factor de cobertura i u_c és la incertesa combinada que es calcula de la següent manera:

$$u_{combinada} = \sqrt{\left(\frac{1}{v}\right)^2 u_m^2 + \left(\frac{c}{v^2}\right) u_v^2 + u_{camp}^2}$$

U_m és la incertesa de la massa; u_v , la incertesa del volum; u_{camp} , la incertesa de l'efecte camp; v , el volum captat i, c, les partícules mesurades.

Aquestes incerteses es calculen de la següent manera:

Incertesa volum. El volum s'obté a partir del cabal i del temps:

$$volum = cabal \cdot temps$$

Per tant, la seva incertesa serà:

$$u_{volum} = temps \cdot u_{cabal}$$

Cal indicar que no s'ha considerat la incertesa del temps ja que aquesta és menyspreable.

Quant a la incertesa del cabal, s'agafa la incertesa màxima permesa (2%):

$$u_{cabal} = \frac{2 \cdot 2,3}{100} m^3$$

Incertesa de la massa. Per al càlcul de la incertesa de la massa, es considerarà la incertesa de la balança, la incertesa del efecte de la humitat i la incertesa de flotació:

$$u_{massa} = \sqrt{2u_{balança}^2 + u_{humitat\ filtre\ blanc}^2 + u_{humitat\ filtre\ captat}^2 + 2u_{flotació}^2}$$

- **Efecte humitat sala pesades.** Es considera que l'error màxim entre dues pesades tant de filtres captats com de filtres sense captar és de 100 µg arran d'estudi fet juny 2011.

$$u_{humitat\ filtre\ blanc} = \frac{100\ \mu g}{\sqrt{3}}$$

$$u_{humitat\ filtre\ captat} = \frac{100\ \mu g}{\sqrt{3}}$$

- **Efectes flotació entre les pesades dels filtres sense captar i els filtres captats.** La densitat de l'aire causa un efecte de flotabilitat en el pes dels filtres i es determina bàsicament amb la pressió i la temperatura de l'aire. Entre aquests paràmetres a la sala de pesades només es controla la temperatura. Per tant, s'incorporarà aquest efecte amb la incertesa de flotació. Per a aquesta incertesa s'ha emprat el valor donat per la norma UNE-EN 14907 que s'ha calculat a partir de principis físics.

$$u_{flotació} = \frac{3\ \mu g}{\sqrt{3}}$$

Incertesa efecte camp. Inclou, entre altres coses, els errors derivats de la pèrdua de filtre o material particulat durant el maneig i transport així com la incorporació de matèria no captada durant el mostreig. Per a calcular l'efecte camp es varen col·locar tres captadors IND de baix volum mesurant en paral·lel durant els mesos de novembre i desembre de 2011. La incertesa de camp es va calcular segons la norma UNE-EN 14907. Així, la incertesa per la mitjana de la campanya (18 µg/m³) és de 0,87 µg/m³ (1 µg/m³). Aquesta incertesa equival a un 5%. Els resultats són del mateix ordre que els de la norma UNE-EN 14907.

$$u_{camp} = \frac{u_{camp}(\%) \cdot partícules}{100} \mu g / m^3$$

- c) **Acceptació càlcul incertesa PM10.** Segons l'annex V *Objectius de qualitat de les dades i presentació dels resultats de l'avaluació de la qualitat de l'aire per al diòxid de sofre, diòxid de nitrogen (NO₂) i òxids de nitrogen (NO_x), monòxid de carboni, benzè, partícules, plom i ozó* del RD 102/2011, *relatiu a la millora de la qualitat de l'aire*, la incertesa màxima permesa és del 25%.

d) Assegurament de la qualitat

Els controls a realitzar seran els següents:

- **Verificació de la balança.** Es verificarà la balança amb les masses de 0,1, 1, 5 i 10 g amb els criteris d'acceptació establerts
- **Filtres control.** Cada jornada, es comprovarà l'efecte de la humitat a partir d'un filtre de control sense captat i un filtre de control captat. L'error màxim permès entre dues pesades successives dels filtres de control és de 100 µg.
- **Control blanc.** La norma UNE-EN 14907 estableix que per a filtres de baix volum, el blanc no pot diferir més de 40 µg. Per tant, s'empra el mateix criteri que s'empra per les successives pesades dels filtres sense captar. En el nostre cas, el criteri que es va establir per a les successives pesades dels filtres era de 100 µg. Tot i que tal i com se pot veure el llibre excel control blancs, normalment es compleix aquesta condició, varem decidir que el criteri fos menys restrictiu i es varen adoptar 200 µg. Cal indicar, en aquest sentit, que consideram que les variacions que pot sofrir un filtre que ha estat a camp són bastant majors. Segons la norma UNE-EN 14902, si s'han d'analitzar metalls, s'haurà de fer al manco un blanc per cada 20 filtres.
- **Participació a exercicis d'intercomparació.** Es participarà regularment a exercicis d'intercomparació de massa i de PM10.

e) Avaluació exercicis intercomparació

PM10:

2010. Es va fer un exercici amb l'ISCIII a l'estació de Foners..

Per a l'avaluació dels resultats s'han considerat els criteris establerts a la guia *Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods (2010)* i *Guía para los estados miembros sobre medidas de PM10 e intercomparación con el método de referencia*.

El càlcul del factor de correcció es considera vàlid ja que el coeficient de determinació de la regressió, r^2 es $\geq 0,8$, l'ordenada a l'origen és $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i la mitjana del període avaluat és superior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ segons s'indica a la *Guía para los estados miembros sobre medidas de PM10 e intercomparación con el método de referencia*.

Per una altra banda, també es compleixen els criteris d'acceptació de la regressió establerts a la guia *Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods (2010)* relatiu a la pendent (b), l'ordenada a l'origen (a) i les seves incerteses ($u(b)$ i $u(a)$):

$$|b-1| \leq 2u(b)$$

$$|a| \leq 2u_a$$

Els càlculs d'incertesa entre el captador de referència (el del ISCIII) i el nostre donen una incertesa de 3,41. Tot i que segons la guia Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods (2010) aquesta incertesa hauria de ser inferior a $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, s'accepten els resultats obtinguts ja que es disposa de pocs valors superiors a $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Massa:

S'ha realitzat un exercici de validació, càlcul d'incertesa i límit de quantificació per a l'obtenció de la massa al laboratori.

Metalls: VALIDACIÓ DEL MÈTODE DE DETERMINACIÓ DE METALLS A LA FRACCIÓ PM10 PER ABSORCIÓ ATÒMICA AMB CAMBRA DE GRAFIT

La validació del mètode s'ha fet segons l'indicat al procediment P8 Procediment de validació de mètodes d'assaig i d'assegurament de la qualitat.

a) Planificació validació

Primerament, s'ha avaluat l'efecte dels paràmetres implicats en la determinació de metalls a la fracció PM10. Entre els paràmetres implicats cal destacar, la concentració dels reactius de la digestió, el modificador de matriu, el programa del microones, etc. Una vegada dissenyat i optimitzat el mètode (segons procediment específic PE2), s'ha dut a terme la validació.

b) Validació

Per a demostrar que el mètode és vàlid, s'han estudiat els següents paràmetres:

Rectes de calibratge. Segons la norma UNE-EN 14902, la recta de calibratge es realitza amb **un blanc i un mínim de tres patrons** i, amb el mètode d'absorció atòmica amb cambra de grafit, s'ha de complir que el coeficient de determinació (r^2) sigui **major que 0,995**. Segons la IT21 Preparació de patrons, es prepararan cinc patrons i un blanc. Per tant, si el coeficient de determinació és inferior a 0,995, es podran descartar fins a dos punts de la recta de calibratge.

Segons norma, si no es compleix el criteri del coeficient de determinació, s'hauria de repetir el calibratge. S'han revisat totes les rectes de calibrat fetes i pràcticament sempre es compleix amb aquest criteri.

Càlcul exactitud.

Es defineix l'exactitud com el grau de concordança entre el resultat de la mesura i el valor de referència acceptat.

El valor de referència pot provenir d'un material de referència, un mètode normalitzat alternatiu, un assaig d'intercomparació o del mètode d'addicions.

En el nostre cas, la validació del mètode s'ha fet a partir d'un assaig d'intercomparació (Lot 090610, exercici any 2010 de l'Agència de Salut Pública de Barcelona) i d'un material de referència (NIES08 "Vehicle exhaust particulates". Quant al material de referència, cal indicar que a la norma UNE-EN 14902 es recomanen dos materials (NIST 1648 i NIST8) i que el material NIST1648 ja no es troba disponible comercialment.

A la següent taula es troben els rangs de recuperacions mitjanes que s'haurien d'obtenir per a cada metall segons la norma UNE-EN 14902:

Metall	Rang de recuperacions mitjanes (%)
Pb	90 a 110

Cd	90 a 110
As	85 a 115
Ni	85 a 115

NÍQUEL

Valor assignat: 4,57 µg/g

Exercici d'intercomparació 090610

Data	Registre digestió	Ni (µg/g) valor 1	Ni (µg/g) valor 2	s	Ni (µg/g) obtingut (mitjana)	Recuperació (%)
05/05/2011	R-IT3-01-31	4,48	4,55	0,05	4,52	99
12/05/2011	R-IT3-01-32	4,16	4,06	0,07	4,11	90
20/05/2011	R-IT3-01-33	5,36	4,59	0,54	4,98	109
26/05/2011	R-IT3-01-34	4,65	4,49	0,12	4,57	100
07/07/2011	R-IT3-01-35	3,89	4,01	0,09	3,95	86
12/07/2011	R-IT3-01-36	4,74	4,22	0,36	4,48	98
21/07/2011	R-IT3-01-37	4,44	4,46	0,01	4,45	97
07/09/2011	R-IT3-01-38	5,35	5,38	0,02	5,37	117
22/09/2011	R-IT3-01-39	5,02	5,25	0,16	5,14	112
29/09/2011	R-IT3-01-40	5,00	4,88	0,08	4,94	108
19/10/2011	R-IT3-01-41	4,52	4,56	0,03	4,54	99
26/10/2011	R-IT3-01-42	3,81	3,82	0,01	3,82	84
23/11/2011	R-IT3-01-43	3,87	3,88	0,01	3,88	85
01/12/2011	R-IT3-01-44	3,93	4,13	0,14	4,03	88
14/12/2011	R-IT3-01-45	4,33	4,42	0,06	4,38	96

Recuperació mitjana: 98% (compleix amb la norma)

Com es pot observar a la taula, la majoria de dies la recuperació obtinguda es troba entre el 85 i el 115%.

A tots els anàlisis, el valor de z-score es troba entre -2 i 2.

Exercici d'intercomparació NIES08

Valor assignat: 18,5 µg/g

Data	Registre digestió	Ni (µg/g) obtingut 1	Ni (µg/g) obtingut 2	s	Ni (µg/g) obtingut	Recuperació (%)
------	-------------------	-------------------------	-------------------------	---	-----------------------	--------------------

20/05/2011	R-IT3-01-33	14,81	15,15	0,24	14,98	81
26/05/2011	R-IT3-01-34	12,35	12,44	0,07	12,40	67
26/05/2011	R-IT3-01-34	16,01	15,86	0,10	15,94	86
12/07/2011	R-IT3-01-36	14,88	14,74	0,10	14,81	80
21/07/2011	R-IT3-01-37	20,67	20,36	0,22	20,52	111
07/09/2011	R-IT3-01-38	14,76	13,76	0,71	14,26	77
22/09/2011	R-IT3-01-39	17,16	17,28	0,09	17,22	93
04/10/2011	R-IT3-01-40	20,07	16,53	2,50	18,30	99

Recuperació mitjana: 87%

Si bé la recuperació mitjana compleix amb el criteri de la norma, la meitat dels dies la recuperació obtinguda és inferior al 85%.

CADMI

Exercici d'intercomparació 090610

Valor assignat cadmi: 0,47 µg/g

Data	Registre digestió	Cd (µg/g) obtingut 1	Cd (µg/g) obtingut 2	s	Cd (µg/g) obtingut (mitjana)	Recuperació (%)
04/05/2011	R-IT3-01-31	0,48	0,49	0,01	0,48	103
10/05/2011	R-IT3-01-32	0,51	0,50	0,01	0,50	107
18/05/2011	R-IT3-01-33	0,42	0,43	0,01	0,42	90
25/05/2011	R-IT3-01-34	0,38	0,42	0,02	0,40	85
13/07/2011	R-IT3-01-36	0,48	0,48	0,00	0,48	102
20/07/2011	R-IT3-01-37	0,49	0,47	0,01	0,48	102
06/09/2011	R-IT3-01-38	0,48	0,44	0,03	0,46	98
23/09/2011	R-IT3-01-39	0,53	0,53	0,00	0,53	112
05/10/2011	R-IT3-01-40	0,39	0,41	0,01	0,40	85
19/10/2011	R-IT3-01-41	0,47	0,46	0,01	0,46	99
26/10/2011	R-IT3-01-42	0,49	0,53	0,03	0,51	108
24/11/2011	R-IT3-01-43	0,38	0,41	0,02	0,39	84
01/12/2011	R-IT3-01-44	0,46	0,45	0,01	0,46	98

15/12/2011	R-IT3-01-45	0,37	0,38	0,00	0,38	80
05/01/2012	R-IT3-01-46	0,41	0,39	0,02	0,40	85

Recuperació mitjana: 96% (compleix criteri de la norma). La majoria dels dies la recuperació es troba en el rang 90-110%.

A totes les anàlisis, el valor de z-score es troba entre -2 i 2.

Exercici d'intercomparació NIES08

Valor assignat: 1,1 µg/g

Data	Registre digestió	Cd (µg/g) obtingut 1	Cd (µg/g) obtingut 2	s	Cd (µg/g) obtingut (mitjana)	Recuperació (%)
18/05/2011	R-IT3-01-33	0,86	0,84	0,008	0,85	77
25/05/2011	R-IT3-01-34	1,17	1,08	0,069	1,12	102
06/07/2011	R-IT3-01-35	1,03	1,02	0,011	1,02	93
13/07/2011	R-IT3-01-36	1,06	1,02	0,023	1,04	95
20/07/2011	R-IT3-01-37	1,04	1,02	0,013	1,03	94
06/09/2011	R-IT3-01-38	0,78	0,77	0,003	0,77	70
23/09/2011	R-IT3-01-39	0,54	0,53	0,006	1,06	97

Recuperació mitjana: 90% (compleix criteri norma). La majoria dels dies la recuperació es troba en el rang 90-110%.

PLOM

Exercici d'intercomparació 090610

Valor assignat plom: 11,82 µg/g

Data	Registre digestió	Pb (µg/g) obtingut 1	Pb (µg/g) obtingut 2	s	Pb (µg/g) obtingut (mitjana)	Recuperació (%)
12/05/2011	R-IT3-01-32	12,32	12,43	0,07	12,38	105
18/05/2011	R-IT3-01-33	11,28	11,94	0,47	11,61	98
25/05/2011	R-IT3-01-34	12,26	11,93	0,23	12,10	102
07/07/2011	R-IT3-01-35	12,47	13,66	0,84	13,07	111
14/07/2011	R-IT3-01-36	13,08	14,39	0,93	13,73	116
20/07/2011	R-IT3-01-37	14,50	11,87	1,86	13,18	112

07/09/2011	R-IT3-01-38	13,29	13,55	0,18	13,42	114
05/10/2011	R-IT3-01-40	8,15	10,13	1,40	9,14	77
26/10/2011	R-IT3-01-42	10,70	12,61	1,36	11,66	99
02/12/2011	R-IT3-01-43	13,84	11,73	1,49	12,78	108
02/12/2011	R-IT3-01-44	10,55	13,13	1,83	11,84	100
15/12/2011	R-IT3-01-45	13,49	13,32	0,12	13,40	113
05/01/2012	R-IT3-01-46	12,12	12,34	0,16	12,23	103

A totes les anàlisis, el valor de z-score es troba entre -2 i 2.

Recuperació mitjana: 104 % (compleix criteri norma). Alguns dies les recuperacions es troben fora del rang 90-110%.

Exercici d'intercomparació 090610

Valor assignat arsènic: 1,06 µg/g

Data	Registre digestió	As (µg/g) obtingut 1	As (µg/g) obtingut 2	s	As (µg/g) obtingut (mitjana)	Recuperació (%)
04/05/2011	R-IT3-01-31	0,68	0,65	0,02	0,66	63
10/05/2011	R-IT3-01-32	0,93	0,87	0,04	0,90	85
18/05/2011	R-IT3-01-33	0,57	0,53	0,03	0,55	52
25/05/2011	R-IT3-01-34	0,65	0,69	0,03	0,67	63
06/07/2011	R-IT3-01-35	0,81	0,80	0,01	0,80	76
13/07/2011	R-IT3-01-36	0,87	0,75	0,08	0,81	77
20/07/2011	R-IT3-01-37	0,80	1,00	0,14	0,90	85
06/09/2011	R-IT3-01-38	0,92	1,04	0,08	0,98	92
04/10/2011	R-IT3-01-40	0,75	0,87	0,08	0,81	76
19/10/2011	R-IT3-01-41	0,79	0,85	0,05	0,82	77
26/10/2011	R-IT3-01-42	0,82	0,85	0,02	0,83	79
24/11/2011	R-IT3-01-43	0,96	0,91	0,04	0,93	88
01/12/2011	R-IT3-01-44	0,91	0,83	0,06	0,87	82
15/12/2011	R-IT3-01-45	0,84	0,90	0,04	0,87	82
05/01/2012	R-IT3-01-46	1,04	1,06	0,01	1,05	99

A totes les anàlisis exceptuant les indicades en negre, el valor de z-score es troba entre -2 i 2.

La recuperació mitjana és del 78% i NO compleix el criteri de la norma (85-115%). No obstant, cal comentar que encara que la majoria de dies la recuperació estigui per davall del 85, tots els valors de z-score excepte tres es troben entre 2 i -2.

La baixa recuperació obtinguda podria atribuir-se als valors alts dels blancs de diversos lots de filtres que varen obligar a corregir la recta de calibratge.

Exercici d'intercomparació NIES08

Valor assignat: 2,6 µg/g

Data	Registre digestió	As (µg/g) obtingut 1	As (µg/g) obtingut 2	s	As (µg/g) obtingut (mitjana)	Recuperació (%)
18/05/2011	R-IT3-01-33	1,15	1,13	0,010	1,14	44
25/05/2011	R-IT3-01-34	1,94	2,19	0,177	2,07	79
06/07/2011	R-IT3-01-35	0,44	0,53	0,068	0,48	19
13/07/2011	R-IT3-01-36	1,56	1,62	0,036	1,59	61
20/07/2011	R-IT3-01-37	1,63	1,49	0,101	1,56	60
06/09/2011	R-IT3-01-38	1,34	1,26	0,061	1,30	50
04/10/2011	R-IT3-01-40	2,09	1,81	0,196	1,95	75

La recuperació mitjana és del 55%. No es compleix amb els criteris de la norma.

c) Càlcul límit de detecció

El límit de detecció del mètode ha de ser inferior o igual al 10% del valor límit per al plom i inferiors o iguals al 10% dels valors objectiu de cadmi, arsènic i níquel, com s'especifica a la 1^a i 4^a Directiva filla i a la norma UNE-EN 14902.

Metall	Valor límit/valor objectiu (ng/m ³)	Requisit (ng/m ³)	LD
Plom	500	≤ 50	
Cadmi	5	≤ 0,5	
Arsènic	6	≤ 0,6	
Níquel	20	≤ 2	

El càlcul del límit de detecció s'ha fet de tres maneres diferents:

- 1) Digestió de 10 filtres sense captar més els 5 patrons emprats habitualment per a fer el calibratge. El límit de detecció (LD) es calcula així:

$$LD = \frac{3 \cdot s_b}{m}$$

on s_b és la desviació estàndard de l'absorbància dels deu blancs analitzats i m és el pendent de la recta de calibratge.

El límit de quantificació es calcula així:

$$LQ = \frac{10 \cdot s_b}{m}$$

Metall	LD ajust lineal (ng/m ³)	LQ ajust lineal (ng/m ³)	LD ajust quadràtic (ng/m ³)	LQ ajust quadràtic (ng/m ³)
Plom	1,40	4,67	-	3,26
Cadmi	0,14	0,47	-	0,33
Arsènic	0,50	1,66	-	0,90
Níquel	2,48	8,26	-	1,82

- 2) Amb deu rectes de calibratge diferent, es calcula la concentració equivalent al blanc i s'obté la desviació estàndard d'aquestes concentracions. Es multiplica per 3 aquesta desviació estàndard per obtenir el límit de detecció o per 10, per obtenir el límit de quantificació.

Metall	LD ajust lineal (ng/m ³)	LQ ajust lineal (ng/m ³)	LD ajust quadràtic (ng/m ³)	LQ ajust quadràtic (ng/m ³)
Plom	0,85	2,83	0,78	2,60
Cadmi	0,14	0,47	0,17	0,58
Arsènic	0,97	3,24	0,64	2,15
Níquel	1,99	6,65	1,02	3,40

- 3) Segons la norma UNE-EN 14902, el límit de detecció del mètode es calcula d'aquesta manera:

$$LD = t(\alpha, n - 1) \cdot s$$

on $t(\alpha, n - 1)$ és el factor d'Student per a n mesures i $P=0,95$ (o $\alpha=0,05$) (distribució de dues cues) i s la desviació típica dels blancs de filtre de laboratori.

Els límits de detecció calculats d'aquesta manera i amb les deu rectes de calibratge diferents, tant per l'ajust lineal com per l'ajust quadràtic són els següents:

Metall	Ajust lineal	Ajust quadràtic
Ni	1,48 ng/m ³	0,76 ng/m ³
Cd	0,11 ng/m ³	0,13 ng/m ³

Pb	0,64 ng/m ³	0,59 ng/m ³
As	0,75 ng/m ³	0,50 ng/m ³

Com es pot apreciar a la taula anterior, es compleix el requisit del límit de detecció marcat per la norma per a tots els casos excepte per a l'ajust lineal de l'arsènic encara que el valor obtingut (0,75 ng/m³) es troba pròxim al 10 % del valor objectiu.

d) Càlcul Incertesa

El mètode elegit per al càlcul de la incertesa és el de la **caixa negra** ja que l'aplicació del plantejament general de l'estimació de la incertesa al camp de l'anàlisi químic complica molt els càlculs.

El mètode de la caixa negra es basa en:

- 1.- Ús de patrons o materials de referència amb valors coneguts i una incertesa estimada.
- 2.- Realització de n experiments en els quals varien totes aquelles magnitud o causes (personal, equips, material, etc.) que poden afectar al resultat de l'assaig.
- 3.- Obtenció de valors mitjana i desviació estàndard (SVM) per al conjunt de resultats obtinguts.
- 4.- Comparació del valor mitjana i del valor del patró per a determinar si existeixen correccions.
- 5.- En el cas de què les mostres o mensurand no tinguin una homogeneïtat o estabilitat similar a la del patró, es realitzaran repeticions cada vegada per a tenir en compte la seva contribució a la incertesa. S'obté una desviació estàndard de mesurand o mostra S_M .

Sempre que el rang de mesura estigui pròxim al material de referència, la incertesa global s'obté a partir de tres o quatre termes en funció de si existeixen o no diferències significatives.

El primer pas serà valorar si hi ha diferències significatives entre el valor obtingut i el valor del patró.

V_C : valor del patró certificat

V_M : valor mitjana d'experiments

C: correcció

$$C = V_C - V_M$$

Se pot considerar que no hi ha diferències significatives si l'índex de compatibilitat (IC):

$$IC = \frac{|V_C - V_M|}{\sqrt{U_p^2 + \left(\frac{S_{V_M}}{\sqrt{n}}\right)^2}} \leq 2$$

On:

U_p és la incertesa combinada del patró

El terme inferior és la incertesa de l'expressió superior.

La incertesa d'un valor obtingut tindria les següents components:

a) La deguda al valor del patró

$$U_p = \frac{U_{VC}}{K} \quad (k \text{ indicat en el certificat})$$

Els graus de llibertat depenen de l'indicat al certificat. Si $K=2$, els graus de llibertat seran infinits.

b) La deguda a la determinació del valor mitjà.

$$U_{VM} = \frac{S_{VM}}{\sqrt{n_M}}$$

Els graus de llibertat depenen del número de repeticions ($n-1$).

c) La deguda a la realització cada vegada de la mesura de la mostra (U_M).

$$U_M = \frac{S_M}{\sqrt{n_M}}$$

on n_M és el número de repeticions que se realitzen de la mostra i S_M la desviació estàndard de reproducibilitat de les mostres (pot ser igual a S_{VM} si se considera que patrons i mostres tenen la mateixa reproducibilitat).

El número de graus de llibertat depèn de la procedència de S_M .

Si S_M prové de patrons, els graus de llibertat són els mateixos que els de la mitjana ($n-1$). Si prové de les mostres s'haurà de valorar el número de mostres m i el número de repeticions r necessàries per a estimar S_M i els graus de llibertat seran $m(r-1)$.

d) Pot existir una altra component en funció de què al correcció sigui estadísticament significativa ($IC > 2$) i no s'apliqui als resultats. Es aquests casos, existirà una quarta component.

$$UCORR = \frac{CORRECCIO}{\sqrt{3}}$$

Els seus graus de llibertat són infinits (distribució rectangular).

Generalment:

$$U = \sqrt{U_P^2 + U_{VM}^2 + U_M^2 + U_{CORR}^2}$$

$$l = K \cdot u$$

El valor de K depèn dels graus de llibertat i de la forma de la distribució.

e) Assegurament de la qualitat

Segons la Norma ISO 17025:2005 (apartat 5.9), el laboratori haurà de tenir procediments de control de qualitat per a realitzar el seguiment de la validesa dels assaigs.

Els controls a realitzar seran els següents:

- a) Control de verificació.** Segons la norma UNE-EN 14902 s'ha de comprovar la recuperació del mètode digerint i analitzant el material de referència almanco una vegada cada sis mesos.

- b) Participació a exercicis d'intercomparació.** Es participarà en exercicis d'intercomparació que es duguin a terme en el mateix tipus de matriu.

Hidrocarburs Policíclics Aromàtics: CÀLCUL D'INCERTESA I LÍMIT DE QUANTIFICACIÓ PER A LA DETERMINACIÓ D'HIDROCARBURS POLICÍCLICS AROMÀTICS (PAHs) EN MATÈRIA PARTICULADA PM10.

a) Introducció

La captació es realitza segons el mètode gravimètric de captació de partícules UNE-EN ISO 12341 per part del Laboratori de l'Atmosfera.

Tots els processos de posteriors per a la determinació es de PAHs venen subcontractats a laboratoris acreditats. Els mètodes possibles de determinació venen donats per la norma **UNE-EN 15549**, que poden ser Cromatografia Gasos amb detecció per Espectròmetre de Masses (CG-MS) o bé cromatografia líquida d'alta pressió amb detecció per fluorescència (HPLC-Fluorescència). El procés d'extracció, purificació i concentració també bé subcontractat. De manera que tant la incertesa com el límit de quantificació dependran del procés de captació i del laboratori d'anàlisi.

b) Càlcul incertesa

A la incertesa de massa aportada pel laboratori d'anàlisi es sumarà la incertesa de volum captat:

$$u_{mesura} = \sqrt{(massa/V^2)^2 * u^2_{volum} + (1/V)^2 * u^2_{massa}}$$

La incertesa expandida (I) es calcula d'aquesta manera:

$$I=K \cdot u$$

On K és el factor de cobertura i u, la incertesa combinada. Es considera que K=2.

La incertesa del mètode no pot ser superior al 50% per a les mesures fixes o al 90% per a les mesures indicatives segons s'especifica al RD 102/2011.

c) Assegurament de la qualitat

Periòdicament es calibrarà el cabalímetre del captador de partícules segons la norma UNE-EN 12341. Es comprova que el cabal de mostreig es trobi dins del $\pm 5\%$ del valor inicial.

Es subcontractarà la determinació sempre a laboratori acreditat.