

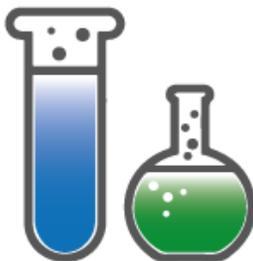


Superintendencia del Medio Ambiente
Gobierno de Chile

**ENSAYO DE APTITUD
EA-SMA-02-15**

Química para Calidad del Aire (QCA)
Dióxido de Azufre (SO_2)

Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros
División de Fiscalización
Superintendencia del Medio Ambiente





Superintendencia del Medio Ambiente
Gobierno de Chile

ENSAYO DE APTITUD EA-SMA-02-15

QUÍMICA PARA CALIDAD DEL AIRE (QCA) Dióxido de Azufre (SO₂)

INFORME FINAL N° EA-SMA-02-15

Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros
División de Fiscalización
Superintendencia del Medio Ambiente

30 de noviembre de 2015

	Nombre	Cargo	Firma	Fecha
Aprobado	Rubén Verdugo C.	Jefe División de Fiscalización		30/11/2015
Revisado	Mónica Vergara G.	Jefe Sección Autorización y Seguimiento a Terceros, División de Fiscalización.		30/11/15
	Rodrigo Carrasco C.	Encargado de Calidad, Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros, División de Fiscalización.		30/11/2015
Elaborado	Camilo Montes M.	Encargado de Ensayos de Aptitud, Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros, División de Fiscalización.		27/11/15

Tabla de Contenidos

Tema	Página
LABORATORIOS PARTICIPANTES	5
DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD	6
1 DEFINICIONES	7
2 INTRODUCCIÓN	8
3 OBJETIVO	9
4 ACTIVIDADES SUBCONTRATADAS	9
5 COMITÉ DE REVISIÓN	9
6 ACTIVIDADES DEL ENSAYO DE APTITUD INTERLABORATORIOS	10
7 PREPARACIÓN DE LOS ITEMS DE ENSAYO	11
7.1 GENERACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES	11
8 INSTRUMENTOS Y GASES DE REFERENCIA UTILIZADOS	12
9 HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD	13
9.1 HOMOGENEIDAD	13
9.2 ESTABILIDAD	14
10 MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS	14
11 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	14
11.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA LA EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO	14
11.2 CÁLCULO DE PARÁMETROS ESTADÍSTICOS ADICIONALES	17
12 REPORTE DE RESULTADOS	18
13 CONCLUSIONES	20

<u>14</u>	<u>COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES.</u>	<u>21</u>
<u>15</u>	<u>REFERENCIAS</u>	<u>22</u>
<u>16</u>	<u>ANEXO 1 – EVALUACIÓN DE CONCENTRACIONES GENERADAS POR RED MACAM</u>	<u>23</u>
<u>17</u>	<u>ANEXO 2 – EVALUACIÓN DE CONCENTRACIONES GENERADAS POR LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES</u>	<u>24</u>
<u>18</u>	<u>ANEXO 3 – RESULTADOS DE LA PRUEBA DE HOMOGENEIDAD</u>	<u>25</u>
<u>19</u>	<u>ANEXO 4 – ERRORES ABSOLUTOS Y RELATIVOS</u>	<u>26</u>
<u>20</u>	<u>ANEXO 5 – ACTIVIDADES DE VERIFICACIÓN / CALIBRACIÓN</u>	<u>27</u>

LABORATORIOS PARTICIPANTES

- Asesorías Algoritmos SpA.
- Serpram S.A.
- SGS Chile Ltda.

DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD

La información de la identidad de los participantes en los Programas de Ensayos de Aptitud referida a sus resultados, así como toda la información proporcionada por los mismos, es tratada como confidencial, según lo establecido en el documento AST-REG-010 “Confidencialidad de Ensayos de Aptitud”, de la Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros de la División de Fiscalización de la Superintendencia del Medio Ambiente.

Para ello, a los participantes se les asignó un número confidencial, el cual fue utilizado para el envío de los resultados y en la elaboración del informe de desempeño de los participantes. La codificación de cada participante asegura su confidencialidad, según se menciona en el documento indicado anteriormente.

1 DEFINICIONES

- **Calibración:** Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.
- **Cero:** Punto de calibración para analizadores de gases, en el cual se observa la respuesta del analizador a una concentración de aire puro, libre de contaminantes gaseosos. A esta concentración de aire limpio o puro se le llama “Aire Cero” o “Gas Cero”.
- **Coefficiente de Variación Relativo (CVR):** Valor (en %) correspondiente a la variación máxima aceptable del resultado analítico.
- **Diferencia Esperada (DE):** Diferencia máxima aceptable del valor del resultado analítico de un laboratorio con respecto al Valor Esperado.
- **Laboratorio de Referencia:** laboratorio utilizado para validar las concentraciones sometidas a Ensayos de Aptitud.
- **Rango de concentración:** Intervalo de concentración de un gas para un ensayo determinado, en el cual se evaluará el desempeño de un laboratorio.
- **Rango de operación:** Intervalo de concentración de un equipo, establecido por el laboratorio para un determinado ensayo.
- **Span:** Punto de calibración para analizadores de gases, en el cual se observa la respuesta del analizador a una concentración entre el 80% y 90% de su rango de operación.
- **Valor Esperado (VE):** Valor atribuido a una propiedad particular de un ítem de Ensayo de Aptitud.
- **Valores Atípicos:** Miembro de un conjunto de datos que es inconsistente con los otros miembros de dicho conjunto.

2 INTRODUCCIÓN

La Superintendencia de Medio Ambiente (SMA) es la entidad responsable de organizar, ejecutar y coordinar el seguimiento y fiscalización de las Resoluciones de Calificación Ambiental (RCA), de las medidas de los Planes de Prevención y/o de Descontaminación Ambiental, del contenido de las Normas de Calidad Ambiental y Normas de Emisión, de los Planes de Manejo, y de todos aquellos otros instrumentos de carácter ambiental que establezca la Ley 20.417.

La SMA a través de su Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros (SAST) administra el Reglamento de organismos que serán autorizados como Entidades Técnicas de Fiscalización Ambiental (ETFA) por la Superintendencia. Estas Entidades, según establece la Ley Orgánica de la SMA, podrán realizar actividades tales como inspección, verificación, medición y/o análisis, incluido el muestreo, según su experticia. Por ello, la SAST diseña, organiza y ejecuta Ensayos de Aptitud en distintos ámbitos, para demostrar la competencia técnica de dichos organismos.

Los Ensayos de Aptitud forman parte importante en el Aseguramiento de la Calidad de las ETFAs, cuyo objetivo principal es determinar, a través de intercomparaciones, la capacidad de cada una de ellas, de producir resultados analíticos de calidad.

El Sistema de Gestión de la Calidad (SGC) implementado para el desarrollo de los Programas de Ensayos de Aptitud por la SAST, con la asesoría técnica de expertos del Ministerio de Desarrollo Sustentable de Canadá -Centre d'Expertise en Analyse Environnementale-, se encuentra acreditado bajo la norma ISO/IEC 17043:2010, por el Standard Council of Canadá (Consejo Canadiense de Normas).

La Superintendencia del Medio Ambiente, ha desarrollado el presente Ensayo de Aptitud (EA-SMA-02-15) para Calidad del Aire, dirigido a laboratorios de medición de contaminantes atmosféricos. La realización de los Ensayos de Aptitud ha sido establecida de manera regular y sistemática, a fin de contar con un evaluación del desempeño de los distintos laboratorios a lo largo del tiempo.

Los participantes de este Ensayo de Aptitud fueron convocados por la SMA, en atención a que son parte de los principales laboratorios que operan las redes de monitoreo de calidad del aire a nivel nacional. Se debe señalar, que debido a la disponibilidad de espacio en las instalaciones del laboratorio de Red MACAM se seleccionaron tres laboratorios.

Este Ensayo de Aptitud consideró al parámetro Dióxido de Azufre (SO₂) como contaminante a evaluar debido a que se encuentra dentro de los principales contaminantes primarios regulados por la normativa nacional y representa un riesgo para la salud de la población, debido a las fuentes de emisión que lo generan. Asimismo, se da continuidad al Ensayo de Aptitud EA-SMA-03-14, que evaluó el mismo parámetro.

3 OBJETIVO

Verificar el desempeño de laboratorios que realizan mediciones de concentraciones ambientales de contaminantes atmosféricos y que pueden ser autorizadas por la SMA como Entidades Técnicas, en el marco del D.S. N° 38/2013 del MMA “Reglamento de las Entidades Técnicas de Fiscalización Ambiental” que establece la Ley Orgánica 20.417 de la SMA.

4 ACTIVIDADES SUBCONTRATADAS

En el presente Ensayo de Aptitud no fueron utilizadas actividades subcontratadas.

No obstante, por medio de un acuerdo de colaboración establecido entre el Departamento de Calidad de Aire del Ministerio del Medio Ambiente y la SMA, el gas de referencia utilizado en el ejercicio, así como las instalaciones e instrumentación necesaria para la generación de las concentraciones de gas y el caudal a los participantes, fue provista por el Departamento de Redes de Calidad del Aire – Sección Red MACAM, laboratorio utilizado como de referencia para este ejercicio de intercomparación. Este laboratorio se encuentra acreditado bajo la norma internacional ISO/IEC 17025:2005 por el Centre d’Expertise en Analyse Environnementale du Quebec, Canadá (Centro de Experticia en Análisis Ambientales de Quebec). Dentro de su alcance de acreditación se encuentra el parámetro SO₂, evaluado en esta oportunidad.

5 COMITÉ DE REVISIÓN

Por parte de la Superintendencia del Medio Ambiente, el Comité de Revisión fue constituido por profesionales que ocupan los siguientes cargos:

- Jefe de la División de Fiscalización de la SMA.
- Jefe de la Sección de Autorización y Seguimiento de Terceros, División de Fiscalización de la SMA.
- Jefe Sección Técnica de la División de Fiscalización de la SMA.
- Encargado de Ensayos de Aptitud de la Sección de Autorización y Seguimiento de Terceros, División de Fiscalización de la SMA.
- Encargado de Calidad de la Sección de Autorización y Seguimiento de Terceros, División de Fiscalización de la SMA.
- Profesional de la Sección Técnica, de la División de Fiscalización de la SMA.

Por parte del Ministerio del Medio Ambiente, el Comité de Revisión fue constituido por profesionales que ocupan los siguientes cargos:

- Encargado de Operaciones y Logística del Departamento de Redes de Monitoreo, División de Calidad de Aire del MMA.
- Encargado de Área de Instrumentación del Departamento de Redes de Monitoreo, División de Calidad de Aire del MMA.

- Encargado de Calidad del Departamento de Redes de Monitoreo, División de Calidad de Aire del MMA.

6 ACTIVIDADES DEL ENSAYO DE APTITUD INTERLABORATORIOS

El presente Ensayo de Aptitud se ejecutó durante los días 7 y 8 de octubre de 2015, y contó con la participación de 3 laboratorios de mediciones (Ver página 5 “Laboratorios Participantes”), los cuales tuvieron dos días para la ejecución del ejercicio y el reporte de los resultados a la SMA, de acuerdo al siguiente cronograma:

- Día 1 (07-10-2015)

09:00 - 09:30 : Recepción de los participantes.

09:30 - 10:00 : Reunión inicial

10:00 - 13:00 : Instalación y comprobación del estado de los analizadores de SO₂, por parte de los participantes (verificación, calibración y/o diagnósticos y mantenimientos pertinentes).

13:00 - 14:00 : Almuerzo.

14:00 - 16:00 : Continuación de la instalación y comprobación.

16:00 : Inicio de la intercomparación (generación de concentraciones durante la noche).

- Día 2 (08-10-2015)

09:00 - 12:00 : Descarga de datos, comprobación del estado de los analizadores de SO₂ (si procede) y desmontaje de los equipos.

12:00 - 12:30 : Entrega de resultados (formato digital “Reporte de Resultados” – AST-REG-044).

12:30 - 13:00 : Reunión final.

La actividad fue desarrollada según lo establecido en el “Protocolo para los Ejercicios Intercomparación de gases in situ - AST-PRO-017”, documento previamente enviado a los participantes.

Durante el ejercicio de intercomparación se solicitó a los participantes realizar las mediciones de la misma forma que éstas son llevadas a cabo de manera rutinaria en sus instalaciones, utilizando para ello, analizadores que cumplen con los métodos de medición indicados en la normativa¹.

¹ D.S. N° 113, del 6 de agosto de 2002, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República – Establece norma primaria de calidad de aire para dióxido de azufre (SO₂).

7 PREPARACIÓN DE LOS ITEMS DE ENSAYO

Las concentraciones de SO₂ utilizadas en este Ensayo de Aptitud, fueron preparadas por el Departamento de Redes de Calidad del Aire – Sección Red MACAM². Estas fueron generadas mediante un sistema generador de aire cero y un sistema de dilución con controladores de caudal másico, asegurando el caudal para cada participante y la distribución homogénea del gas a través de la línea.

Las concentraciones evaluadas en este ejercicio de intercomparación fueron generadas de acuerdo al siguiente rango de concentración: 0 – 500 (ppbv). El rango de la concentración utilizado contiene los valores establecidos en la norma de calidad del aire para SO₂ (D.S. N° 113/2002 del MINSEGPRES) como concentración anual y concentración de 24 horas.

Para la generación de las concentraciones se utilizó un Gas Protocolo EPA, cuyas características se indican en el punto 8 Instrumentos y gases de referencia utilizados.

7.1 Generación de las concentraciones

Las concentraciones fueron generadas en el laboratorio de la Red MACAM, por el Departamento de Redes a solicitud de la Superintendencia, mediante un sistema generador de aire cero y un sistema de dilución con controladores de caudal másico, con capacidad suficiente para garantizar el caudal necesario para cada participante y la distribución homogénea del gas a través de la línea.

Durante el período comprendido entre las 15 y las 24 horas (GMT -4) del día 07 de octubre, se generaron de forma automática 4 concentraciones: C1, C2, C3 y C4, cada una por un período de 100 minutos, según la secuencia indicada en la Ilustración 7-1 (color verde), considerando un período de 30 minutos para la estabilización del sistema. Previo a la generación de dichas concentraciones, se generaba una concentración “cero” (color azul).

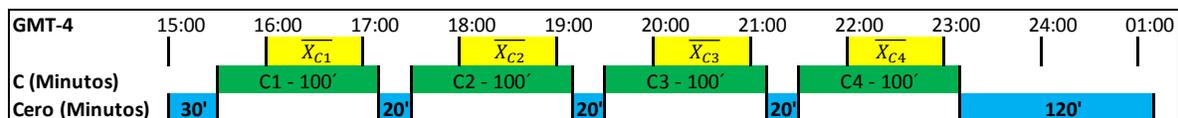
Los laboratorios participantes midieron durante toda la secuencia señalada, registrando las concentraciones promedio de 5 minutos y entregando en el Reporte de Resultados las concentraciones C1 a C4 expresadas como promedio horario de las 12 concentraciones de 5 minutos. Las horas consideradas para el cálculo de cada promedio horario de concentraciones fueron las siguientes (color amarillo en la Ilustración 7-1):

- $\overline{X_{C1}}$: 16:00 – 17:00
- $\overline{X_{C2}}$: 18:00 – 19:00
- $\overline{X_{C3}}$: 20:00 – 21:00
- $\overline{X_{C4}}$: 22:00 – 23:00

² Laboratorio acreditado por el Centre d’Expertise en Analyse Environnementale du Quebec, según la norma internacional ISO/IEC 17025:2005. Fuente : <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/lla06.htm>

La zona horaria utilizada correspondió a GMT-4.

Ilustración 7-1. Secuencia de generación de concentraciones.



Las concentraciones fueron medidas al inicio y al término de la línea de gas por analizadores de la Red MACAM a fin de validar la homogeneidad de las muestras. El analizador instalado al comienzo de la línea de gas se denominó “SO₂-A” y el instalado al término de ésta, “SO₂-B”. En la Ilustración 7-2, se esquematiza la instalación de los equipos durante el desarrollo del ensayo:

Ilustración 7-2. Diagrama de instalación de analizadores de Red MACAM.



8 INSTRUMENTOS Y GASES DE REFERENCIA UTILIZADOS

Cada participante proporcionó todos los equipos y materiales que consideró necesarios (analizador de SO₂, gas de referencia, aire cero, sistema de adquisición de datos, otros) para la correcta instalación y comprobación “in situ” del estado de funcionamiento de su analizador (verificación y/o calibración), la realización de las mediciones y la adquisición de los datos generados.

Los analizadores y gases de referencia utilizados durante el desarrollo del ejercicio de intercomparación (información proporcionada por los participantes³) fueron los siguientes:

³ Los datos de las tablas fueron incluidos exactamente cómo lo informaron los laboratorios participantes en el documento AST-REG-044.

Tabla 8-1. Analizadores utilizados.

ANALIZADOR						
Código Laboratorio	Marca	Modelo	N° Serie	Rango de operación (ppbv)	Código designación	Método de medición
1254	Teledyne	T100	1752	500	EQSA-0495-0100	Fluorescencia UV
9576	Thermo Scientific	43i	80462885	500	EQSA-0486-060	Fluorescencia UV
3265	Teledyne	T100	1882	0 - 500	EQSA-0495-0100	Fluorescencia UV
Red MACAM (A)	Thermo Scientific	43i	0813029334	0 - 500	EQSA-0486-060	Fluorescencia UV
Red MACAM (B)	Thermo Scientific	43i	0813029330	0 - 500	EQSA-0486-060	Fluorescencia UV

En la Tabla 8-2 se presentan los gases de referencia empleados por cada uno de los laboratorios participantes en el ensayo, así como por Red MACAM.

Tabla 8-2. Gases de referencia utilizados por los laboratorios.

GAS DE REFERENCIA						
Código Laboratorio	Fabricante	Concentración (ppmv)	Incertidumbre	Fecha expiración	Protocolo EPA	N° Referencia
1254	Airgas	49,69	±1,10%	27-12-2016	Sí	82-124408697-1
9576	Airgas	71,37	±1%	08-08-2022	Sí	82-124444370-1
3265	Airgas	19,97	±1%	15-04-2017	Sí	82-124365192-1
Red MACAM	Airgas	50,34	± 1,20%	22-08-2022	Sí	82-124447448-1

Todos los participantes utilizaron Generador de Aire Cero.

9 HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD

9.1 Homogeneidad

La homogeneidad de las concentraciones fue calculada a partir del procedimiento establecido en el Anexo B de la norma ISO 13528:2005.

Esta homogeneidad fue determinada a partir de la comparación de las concentraciones de 5 minutos, medidas por los analizadores de SO₂ instalados por la Red MACAM, al comienzo y final de la línea de gas.

Las muestras son consideradas homogéneas cuando se cumple lo siguiente:

Ecuación 9-1. Criterio de homogeneidad.

$$S_S \leq 0,3\hat{\sigma}$$

Donde:

S_s = Desviación estándar intermuestral (ppbv).

$\hat{\sigma}$ = Desviación estándar de la evaluación de desempeño (Calculada a partir de CVR y el VE) (ppbv).

Se determinó que en cada concentración generada (C1 a C4), se cumple con el criterio de homogeneidad establecido en la norma señalada.

En el ANEXO 3 – RESULTADOS DE LA PRUEBA DE HOMOGENEIDAD se presentan los resultados de la prueba de homogeneidad.

9.2 Estabilidad

La estabilidad del Gas de referencia utilizado por la Red MACAM para la generación de las concentraciones se asegura por su uso previo a la fecha de expiración del cilindro (ver Tabla 8-2. Gases de referencia utilizados por los laboratorios.).

10 MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS

El principio de medición de los analizadores utilizados por los participantes fue Fluorescencia Ultravioleta, mediante analizadores automáticos de SO₂ incluidos en la lista de Métodos Equivalentes de la EPA⁴.

Asimismo, la Red MACAM utilizó instrumentos incluidos dentro de los Métodos Equivalentes de la EPA, que miden bajo el principio de Fluorescencia Ultravioleta.

11 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

11.1 Análisis Estadístico para la Evaluación del Desempeño

Los resultados solicitados a los participantes fueron reportados en la unidad de medida ppbv y correspondió al promedio de 5 minutos, con el cual se construyó el promedio horario. Asimismo, se solicitó a los laboratorios que indicaran los datos del analizador, las especificaciones de los gases utilizados por cada uno y las actividades de verificación/calibración desarrolladas, si corresponde, con el propósito de conocer los instrumentos y gases utilizados, así como los controles de calidad aplicados por los participantes en sus mediciones (Ver ANEXO 5 – ACTIVIDADES DE VERIFICACIÓN / CALIBRACIÓN)

⁴ Actualizado al 18 de junio de 2015 (Fuente: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/criteria/reference-equivalent-methods-list.pdf>)

Los resultados del Ensayo de Aptitud EA-SMA-02-15 se evaluaron a partir del siguiente procedimiento:

1. Revisión inicial de los resultados.
2. Determinación del Valor Esperado.
3. Cálculo de la Diferencia Esperada.
4. Cálculo de la Cota Z.
5. Determinación del desempeño.

11.1.1 Revisión inicial de los resultados

Se evaluaron los resultados a fin de descartar la existencia de datos mal registrados o erróneos, verificando que no existen casos de ese tipo.

11.1.2 Determinación del Valor Esperado

El Valor Esperado para cada concentración, se determinó a partir del valor de preparación de las concentraciones de la mezcla de gases generadas por el laboratorio de la Red MACAM. La validación de los valores de preparación se realizó mediante la medición de las concentraciones al comienzo y final de la línea de gases, analizadores SO₂-A y SO₂-B respectivamente, por parte de la Red de Monitoreo de Calidad del Aire – Red MACAM, laboratorio utilizado como de referencia debido a que se encuentra acreditado bajo la norma internacional ISO/IEC17025:2005.

El Valor Esperado se calculó como el promedio de las concentraciones medias horarias entre los analizadores SO₂-A y SO₂-B. Los promedios horarios se calcularon a partir de los 12 promedios de 5 minutos medidos por cada analizador, entre el minuto 00 y el 60 de cada hora.

El Valor Esperado para cada concentración generada, se calcula de la siguiente manera:

Ecuación 11-1. Valor Esperado.

$$\text{Valor Esperado } C = \frac{(\bar{X}_{1,C} + \bar{X}_{2,C})}{2}$$

Donde:

$\bar{X}_{1,C}$ = Promedio horario de la concentración C de SO₂ en el analizador SO₂-A.

$\bar{X}_{2,C}$ = Promedio horario de la concentración C de SO₂ en el analizador SO₂-B.

C = N° de Concentración [C1,C2,C3,C4]

La concentración horaria se calcula de la siguiente manera:

Ecuación 11-2. Promedio horario de las concentraciones de SO₂.

$$\bar{X}_{i,C} = \frac{1}{12} \sum_{t=0}^{60} \bar{X}_t$$

Donde:

$\bar{X}_{i,C}$ = Promedio horario de la concentración de SO₂ en el analizador *i* para la concentración *C*.

\bar{X}_t = Promedio de concentración de SO₂ en el tiempo *t* (intervalos de 5 minutos).

i = Identificación analizador MACAM [SO₂-A, SO₂-B]

C = N° de Concentración [C1,C2,C3,C4]

t = Tiempo en minutos [0,60]

11.1.3 Cálculo de la Diferencia Esperada

La determinación de la “Diferencia Esperada” se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

Ecuación 11-3. Diferencia Esperada.

$$DE = VE \times CVR$$

Donde,

DE = Diferencia Esperada

VE = Valor Esperado

CVR = Coeficiente de Variación Relativo

Para efectos de este ejercicio de intercomparación, el Coeficiente de Variación Relativo corresponde a un valor preestablecido de 10%, determinado a partir de la exactitud máxima⁵ permitida para los analizadores de gases.

11.1.4 Cálculo de la Cota Z

La Cota Z se calculó mediante la Ecuación 11-4:

Ecuación 11-4. Cálculo de la Cota Z.

$$CotaZ = \frac{X - VE}{DE}$$

⁵ Basado en D.S. N° 61/2008 del Ministerio de Salud.

Donde :

X : Resultado del Laboratorio (Concentración promedio horario);
VE : Valor Esperado;
DE : Diferencia Esperada.

11.1.5 Determinación del Desempeño.

El desempeño obtenido por cada laboratorio, se evaluó a partir de la Cota Z obtenida para cada concentración, considerando la siguiente tabla:

Tabla 11-1. Puntaje Ensayo Aptitud.

Cota z	Desempeño
$ Z \leq 1$	Satisfactorio
$ Z > 1$	Insatisfactorio

Un participante debe conseguir un valor de **Cota Z ≤ 1** en cada concentración evaluada (Concentraciones C1 a C4) para obtener un desempeño satisfactorio en el ensayo.

El detalle de los “Valores Esperados”, así como de los resultados analíticos de cada laboratorio, se presentan en la sección 12.

11.2 Cálculo de parámetros estadísticos adicionales

Adicionalmente se determinaron los siguientes parámetros estadísticos a partir de los resultados:

- Error absoluto
- Error relativo
- Coeficiente de variación
- Porcentaje de variación

El Error Absoluto se calculó a partir de la diferencia entre el valor medido por el laboratorio y el Valor Esperado (VE).

El Error Relativo se calculó como el cociente entre el Error Absoluto y el Valor Esperado (VE).

El Coeficiente de Variación (CV) se calculó como el cociente entre la Desviación Estándar y el Promedio de los datos. Este coeficiente permite evaluar cuán representativo es el promedio de los datos y cuán homogéneos son los datos sobre los que se calculó:

Ecuación 11-5. Coeficiente de Variación.

$$CV = \frac{\sigma}{|\bar{X}|}$$

El porcentaje de variación se calculó de la siguiente manera:

- Para los datos reportados de un analizador: como el cociente entre la diferencia del valor máximo con el mínimo medido y el valor máximo.

Ecuación 11-6. Porcentaje de variación para un analizador.

$$\% \text{ Variación} = \frac{C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}}{C_{m\acute{a}x}}$$

- Para los datos reportados de los analizadores al inicio y final de la línea: como el cociente entre la diferencia del valor medido en el analizador SO₂-A (C₁) con el valor medido en el analizador SO₂-B (C₂) y el valor medido en el analizador SO₂-B (C₂).

Ecuación 11-7. Porcentaje de variación entre analizador SO₂-A y SO₂-B.

$$\% \text{ Variación} = \frac{C_2 - C_1}{C_2}$$

Los resultados de estos parámetros se encuentran disponibles en los anexos.

12 REPORTE DE RESULTADOS

La siguiente tabla presenta el Coeficiente de Variación Relativo (CVR), el Valor Esperado (VE) y la Diferencia Esperada (DE) para cada número de concentración, respecto a la cual se determinará el desempeño de los laboratorios:

Tabla 12-1. Valor Esperado y Diferencia Esperada

	Unidades	Concentraciones			
		C1	C2	C3	C4
CVR	%	10,0	10,0	10,0	10,0
VE	ppbv	78,2	158,6	320,9	399,4
DE	ppbv	7,816	15,8550	32,0900	39,9400

La siguiente tabla presenta los resultados reportados por los participantes, y el valor de cota Z y desempeño obtenido para cada concentración.

Tabla 12-2. Resultados analíticos laboratorios participantes.⁶

Código Laboratorio	RESULTADOS INFORMADOS (ppbv)*				COTA Z				DESEMPEÑO**				EVALUACIÓN
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	
9576	84	169	341	423	0,75	0,66	0,63	0,59	S	S	S	S	S
1254	81	166	335,9	416,9	0,36	0,47	0,47	0,44	S	S	S	S	S
3265	80,2	162,9	330,6	410,5	0,26	0,27	0,30	0,28	S	S	S	S	S

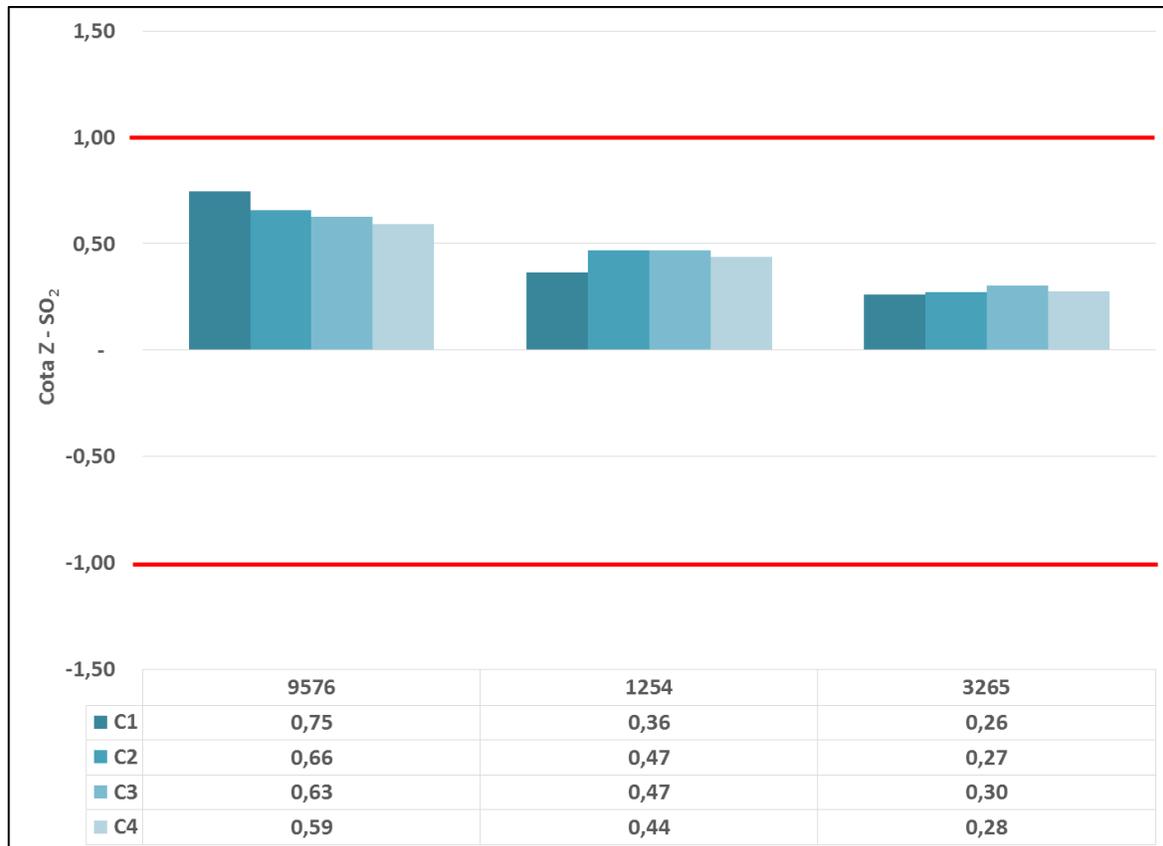
* Expresados como promedio horario.

** S = Satisfactorio

I = Insatisfactorio

En el gráfico siguiente se presenta de izquierda a derecha el valor de la Cota Z calculada para cada muestra, respecto del Valor Esperado, por cada laboratorio participante. En él se identifica el valor límite de la Cota Z que determina si un resultado es Satisfactorio o Insatisfactorio.

Gráfico 12-1. Cota Z.



⁶ Los resultados informados fueron transcritos exactamente como fueron informados por los laboratorios, incluyendo las cifras significativas.

Finalmente, a partir de los resultados previos, el desempeño de los participantes fue el siguiente:

Tabla 12-3. Desempeño EA-SMA-02-15

CÓDIGO LABORATORIO	EVALUACIÓN*
9576	S
1254	S
3265	S

* S = Satisfactorio
I = Insatisfactorio

El número de decimales asignado al “Valor Esperado” procedente del cálculo estadístico, se establece por el redondeo de la desviación estándar dividida por 10. La “Diferencia Esperada” se informa con el número de decimales correspondiente a las cifras significativas del “Valor Esperado” con respecto a los CVR, tal como se ilustra en la Tabla 12-4.

Tabla 12-4. Ejemplo de determinación de números decimales.

Distribución de los resultados		Resultados transmitidos		
Mediana Proporcional	Desviación estándar/10	Valor Esperado	CVR	Diferencia Esperada
6,58	0,1	6,6	10 %	0,66
5,415	0,04	5,42	10 %	0,542

El resultado obtenido para la Cota Z se redondea a dos decimales, para simplificar la presentación y proporciona una información sobre la situación de un laboratorio con referencia al Valor Esperado.

El resultado del cálculo de parámetros estadísticos adicionales para los laboratorios participantes del ensayo se puede consultar en el Anexo 2, específicamente en Tabla 17-1 para coeficiente de variación y porcentaje de variación. En tanto, para resultados de error absoluto y error relativo se debe remitir al anexo 4, Tabla 19-1

13 CONCLUSIONES

Los laboratorios participaron según lo planificado en el Ensayo de Aptitud EA-SMA-02-15.

Todos los participantes utilizaron analizadores incluidos dentro de la lista de Métodos de Referencia y Equivalentes de la EPA y realizaron actividades de verificación y calibración de sus analizadores previo al desarrollo del ejercicio.

Cada laboratorio empleó sus propias metodologías, ninguno de ellos realizó calibraciones multipunto durante la ejecución de la intercomparación. Uno de ellos realizó una calibración de cero y span, otro exclusivamente de span, y el tercero de cero.

En cuanto a las actividades de verificación, el laboratorio 3265 realizó una actividad de verificación en un punto intermedio entre el cero y span. El laboratorio 9576 realizó 3 actividades de verificación, dos de ellas el mismo día del ejercicio (multipunto) y una el día siguiente (cero y span). Finalmente el laboratorio 1254 realizó 3 actividades de verificación: dos el mismo día del ejercicio (una multipunto y otra en un punto intermedio del cero y span) y la otra al término del ejercicio (multipunto).

Todos los laboratorios reportaron resultados por encima del valor esperado en todas las concentraciones (C1 a C4). En particular se observa un comportamiento distinto en la cota Z del laboratorio 9576, respecto de los otros dos laboratorios con un decrecimiento de los valores de cota Z desde la concentración C1 a la C4.

Finalmente se evaluó el desempeño de los tres laboratorios participantes, siendo todos ellos calificados de manera satisfactoria (S).

14 COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES.

La evaluación realizada se orientó al desempeño de empresas que operan y mantienen estaciones de monitoreo de calidad del aire en Chile. Si bien no se evaluó el desempeño de los laboratorios directamente en las estaciones de monitoreo de calidad del aire, este ejercicio representa un primer acercamiento al desempeño de los laboratorios en dicha área.

Actualmente en Chile, las actividades asociadas a las mediciones de calidad del aire no cuentan con un proceso de autorización de funcionamiento por parte de algún organismo de administración del estado. Por lo anterior, además de las acreditaciones que cada laboratorio pudiese tener, es que se considera relevante mantener estas rondas de intercomparación a fin de evaluar la calidad de los datos generados por los laboratorios de calidad del aire.

Considerando que la SMA tiene como uno de sus objetivos, ejecutar, coordinar y organizar el seguimiento y fiscalización de las Normas de Calidad Ambiental (entre otros instrumentos de gestión ambiental), las evaluaciones que se realizan en el marco de estos Ensayos de Aptitud, son acorde a las condiciones establecidas en dichos instrumentos (en cuanto al rango de concentraciones), a fin de evaluar el desempeño de los laboratorios que sean autorizados como Entidades Técnicas de Fiscalización Ambiental.

Las evaluaciones a los laboratorios que realizan mediciones de calidad del aire serán realizadas de manera periódica, incluyendo otros parámetros normados con el objeto de

tener una visión completa del estado de dichas mediciones en el país, incluyendo a todas aquellas empresas que prestan dichos servicios, ya sea a organismos públicos como privados.

15 REFERENCIAS

- ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO.
- AST-PRO-017. Protocolo para los Ejercicios Intercomparación de gases in situ. Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros, División de Fiscalización de la SMA.
- AST-REG-010. Confidencialidad de Ensayos de Aptitud. Sección de Autorización y Seguimiento a Terceros, División de Fiscalización de la SMA.

16 ANEXO 1 – EVALUACIÓN DE CONCENTRACIONES GENERADAS POR RED MACAM

Tabla 16-1. Evaluación de la variación en las concentraciones medidas por la Red MACAM para cada concentración y por analizador (SO₂-A y SO₂-B).

Concentración	Mín (ppbv)	Máx (ppbv)	Media (ppbv)	Mediana (ppbv)	s (ppbv)	Coefficiente Variación	% Variación
C1 (SO ₂ -A)	77,30	78,26	77,86	77,92	0,26	0,0033	0,01
C1 (SO ₂ -B)	78,25	78,73	78,46	78,45	0,14	0,0018	0,01
C2 (SO ₂ -A)	157,20	159,10	158,08	158,05	0,52	0,0033	0,01
C2 (SO ₂ -B)	158,40	160,00	159,03	158,95	0,39	0,0024	0,01
C3 (SO ₂ -A)	319,50	324,40	321,63	321,50	1,30	0,0040	0,02
C3 (SO ₂ -B)	319,40	320,80	320,18	320,15	0,40	0,0013	0,00
C4 (SO ₂ -A)	399,80	403,30	401,65	401,35	1,09	0,0027	0,01
C4 (SO ₂ -B)	396,40	398,50	397,22	397,20	0,63	0,0016	0,01

(SO₂-A) Analizador al inicio de línea de gas.

(SO₂-B) Analizador al final de la línea de gas.

Tabla 16-2. Evaluación de la variación de las concentraciones medidas por la Red MACAM para cada concentración entre los analizadores SO₂-A y SO₂-B.

	Unidad	Concentración			
		#1	#2	#3	#4
SO ₂ (SO ₂ -A)	ppbv	77,86	158,08	321,63	401,65
SO ₂ (SO ₂ -B)	ppbv	78,46	159,03	320,18	397,22
PROMEDIO	ppbv	78,16	158,55	320,9	399,43
DIFERENCIA	ppbv	-0,6	-0,95	1,45	4,43
DESV. EST. ⁷	ppbv	0,3	0,475	0,725	2,215
COEF. VARIACIÓN		0,004	0,003	0,002	0,006
% VARIACIÓN	%	-0,8%	-0,6%	0,5%	1,1%

(SO₂-A) Analizador al inicio de línea de gas.

(SO₂-B) Analizador al final de la línea de gas.

⁷ Calculada a partir de la población total de datos y no de una muestra.

17 ANEXO 2 – EVALUACIÓN DE CONCENTRACIONES GENERADAS POR LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES

Tabla 17-1. Evaluación de las concentraciones medidas por los laboratorios participantes.

	#1			#2			#3			#4		
	9576	1254	3265	9576	1254	3265	9576	1254	3265	9576	1254	3265
N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Mín (ppbv)	83,19	80,80	79,90	168,49	164,90	162,60	339,58	335,20	329,80	422,10	416,20	410,10
Max (ppbv)	84,53	81,60	80,50	169,77	166,00	163,20	341,33	336,50	331,50	424,61	417,60	411,20
Mediana (ppbv)	84,03	81,20	80,20	168,91	165,70	162,90	340,63	336,10	330,60	422,80	416,85	410,50
Desv. Estándar (ppbv)	0,34	0,27	0,18	0,34	0,30	0,23	0,52	0,47	0,50	0,82	0,48	0,33
Coef. Variación	0,0041	0,0033	0,0022	0,0020	0,0018	0,0014	0,0015	0,0014	0,0015	0,0019	0,0011	0,0008
% Variación	1,6%	1,0%	0,7%	0,8%	0,7%	0,4%	0,5%	0,4%	0,5%	0,6%	0,3%	0,3%

18 ANEXO 3 – RESULTADOS DE LA PRUEBA DE HOMOGENEIDAD

Tabla 18-1. Evaluación de la homogeneidad de las muestras.

	C1	C2	C3	C4
\bar{X}	78,16	158,55	320,90	399,43
S_x	0,19	0,40	0,66	0,74
S_w	0,45	0,75	1,45	3,23
S_s	0	0	0	0
$\hat{\sigma}$	7,82	15,86	32,09	39,94
Prueba	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa

Donde:

\bar{X} = Promedio de la Concentración (ppbv)

S_x = Desviación estándar del promedio de las muestras (ppbv).

S_w = Desviación estándar intramuestral (ppbv).

S_s = Desviación estándar intermuestral (ppbv).

$\hat{\sigma}$ = Desviación estándar de la evaluación de desempeño (Calculada a partir de CVR y el VE) (ppbv).

19 ANEXO 4 – ERRORES ABSOLUTOS Y RELATIVOS

Tabla 19-1. Errores absolutos y relativos.

LABORATORIO	ERROR ABSOLUTO			
	C1	C2	C3	C4
9576	5,84	10,45	20,10	23,60
1254	2,84	7,45	15,00	17,50
3265	2,04	4,35	9,70	11,10

LABORATORIO	ERROR RELATIVO			
	C1	C2	C3	C4
9576	7%	7%	6%	6%
1254	4%	5%	5%	4%
3265	3%	3%	3%	3%

20 ANEXO 5 – ACTIVIDADES DE VERIFICACIÓN / CALIBRACIÓN

Las siguientes actividades de verificación y calibración fueron reportadas por los participantes (actividades de verificación y/o calibración, llevadas a cabo, antes, durante y/o posterior al ejercicio de intercomparación). La siguiente información fue transcrita de la misma forma reportada por los participantes.

Tabla 20-1. Actividades de Verificación / Validación - Laboratorio 9576

Verificación						
Fecha	Puntos (ppbv)					
07-10-2015 (AM)	0	100	200	300	400	-
07-10-2015 (PM)	0	100	200	300	400	-
08-10-2015 (AM)	0	400	-	-	-	-
Calibración						
Fecha	Puntos (ppbv)					
07-10-2015 (AM)	0	400	-	-	-	-

Tabla 20-2. Actividades de Verificación / Calibración - Laboratorio 1254

Verificación						
Fecha	Puntos (ppbv)					
07-10-2015	0	400	300	200	150	-
07-10-2015	370	-	-	-	-	-
08-10-2015	0	370	400	-	-	-
Calibración						
Fecha	Puntos (ppbv)					
07-10-2015	400	-	-	-	-	-

Tabla 20-3. Actividades de Verificación / Validación - Laboratorio 3265

Verificación						
Fecha	Puntos (ppbv)					
07-10-2015	200	-	-	-	-	-
Calibración						
Fecha	Puntos (ppbv)					
07-10-2015	0	-	-	-	-	-



Superintendencia del Medio Ambiente
Gobierno de Chile

