



(esta página ha sido dejada intencionadamente en blanco)

SUMARIO

1. La Red de Control de la Contaminación Atmosférica de Valladolid

- 1.1 Estructura de la Red**
- 1.2 Composición instrumental**
- 1.3 Descripción de la estación de medida**

2. Evaluación de la calidad del aire

- 2.1 Medida en continuo**
- 2.2 Captura mínima de datos**
- 2.3 Clasificación de zonas de calidad del aire**

3. Análisis de datos por contaminante

- 3.1 Dióxido de Azufre SO₂**
- 3.2 Material particulado Pm₁₀**
- 3.3 Óxidos de Nitrógeno NO / NO₂**
- 3.4 Ozono O₃**
- 3.5 Monóxido de Carbono CO**
- 3.6 Benceno C₆H₆**
- 3.7 Ruido ambiente**

4. Umbrales superiores e inferiores de la evaluación

- 4.1 Dióxido de Azufre SO₂**
- 4.2 Material particulado Pm₁₀**
- 4.3 Dióxido de Nitrógeno NO₂**
- 4.4 Monóxido de Carbono CO**
- 4.5 Benceno C₆H₆**

5. Objetivos de calidad de los datos

- 5.1 Porcentaje de captura de datos por contaminante y estación**
- 5.2 Determinación y expresión de la incertidumbre de los datos**

6. Conclusiones y recomendaciones

1. La Red de Control de la Contaminación Atmosférica de Valladolid

1.1 Estructura de la Red

La Red de Valladolid ha continuado en el ciclo de operación que corresponde al año 2004 un intenso trabajo de reorganización, implantación de un sistema de calidad, y renovación de instrumental de forma que en estos momentos cumple holgadamente las condiciones de implantación que describen tanto las Directivas Europeas de gestión como el RD 1073/2002 que traspone todas estas normas al Derecho positivo Español.

El actual despliegue de la RCACVA se muestra en la fotografía siguiente:



Como tal la red está formada por un conjunto de estaciones que pertenecen tanto a la Administración municipal como a empresas privadas que disponen de este tipo de instalaciones como método de autocontrol de su propia actividad industrial.

La localización exacta dentro del entramado urbano de cada una de las estaciones y su adscripción pública o privada se muestra en la siguiente tabla:

Estación	Calle	Red Pública	Red Privada
Arco de Ladrillo 2	Arco de Ladrillo 3	√	
La Rubia	Carretera de Rueda 1	√	
Vega Sicilia	Paseo de Zorrilla 191	√	
Labradores 2	Niña Guapa 2	√	
Santa Teresa	Avda. Santa Teresa 26	√	
Puente de Regueral	Leopoldo de Castro 6	√	
Paseo del Cauce	Paseo del Cauce s/n		√
Fuente de Berrocal	Plaza de la Zarzuela s/n		√
Cementerio del Carmen	Cementerio del Carmen (interior)	√	
Estación meteorológica	Cementerio del Carmen (interior)	√	
Perfilador Sodar	Cementerio del Carmen (interior)		√

1.2 Composición instrumental

Dentro de este conjunto de estaciones se integran los diferentes instrumentos que monitorizan los contaminantes atmosféricos más relevantes en la atmósfera de Valladolid. En la siguiente tabla se muestra el conjunto instrumental para cada una de las estaciones anteriores durante el ciclo 2003:

Estación	SO ₂	Pm ₁₀	Pm _{2,5}	NO/NO ₂	O ₃	CO	Ruido	BTX
Arco de Ladrillo 2		√	√	√		√	√	√
La Rubia	√	√		√		√	√	
Vega Sicilia		√		√	√		√	
Labradores 2	√	√		√		√		
Santa Teresa	√	√		√			√	
Puente de Regueral	√	√		√	√			
Paseo del Cauce				√	√			
Fuente de Berrocal				√	√			
Cementerio del Carmen				√	√			

Donde √ significa equipo activo durante el ciclo, √ M significa que el equipo se eliminará a la finalización del ciclo, y Δ significa que el equipo entrará en servicio en los primeros meses del ciclo siguiente.

Los instrumentos de medida localizados en todas las estaciones, son totalmente automáticos y realizan la medida de forma continuada en el tiempo. Todos los instrumentos se encuentran unidos a un sistema de adquisición de datos (SAD) que de forma instantánea captura la información del instrumento y la incorpora secuencialmente a su propia base de datos.

Cada 15 minutos el SAD obtiene el valor medio de todas las medidas captadas en el periodo anterior y lo almacena en su base de datos a la vez que lo transmite como histórico al centro de proceso de datos que recibe a su vez la información generada en la totalidad de las estaciones.

La comunicación entre las estaciones y el centro de proceso de datos se verifica a través de una red propietaria que garantiza la máxima disponibilidad de datos, un conocimiento en tiempo real de la evolución de un episodio y una inmunidad a fallos muy superior que la dependencia de la red de una red pública de telecomunicaciones.

Cada instrumento de los instalados en cada una de las estaciones verifica el análisis de la muestra de aire ambiente siguiendo una técnica oficial establecida por las diferentes normas reguladoras, las técnicas aplicadas son las siguientes:

Instrumento	Técnica analítica
SO ₂	Fluorescencia pulsante en el Ultravioleta
Pm ₁₀ / Pm _{2,5}	Atenuación de la absorción β
NO / NO ₂	Quimiluminiscencia
CO	Espectrometría infrarroja no dispersiva
O ₃	Fotometría UV
BTX	Cromatografía de gases PID
Ruido	Medida de la variación del nivel de presión sonora IEC UNE 60652

1.3 Descripción de la estación de medida

La estación de medida es básicamente un laboratorio remoto y como tal debe reunir unas condiciones de estabilidad ambiental y de seguridad intrínseca que permita proteger los equipos sistemas e instrumentos localizados en su interior tanto de las inclemencias del tiempo meteorológico como del posible vandalismo que pudiera afectar al resultado de la medida.

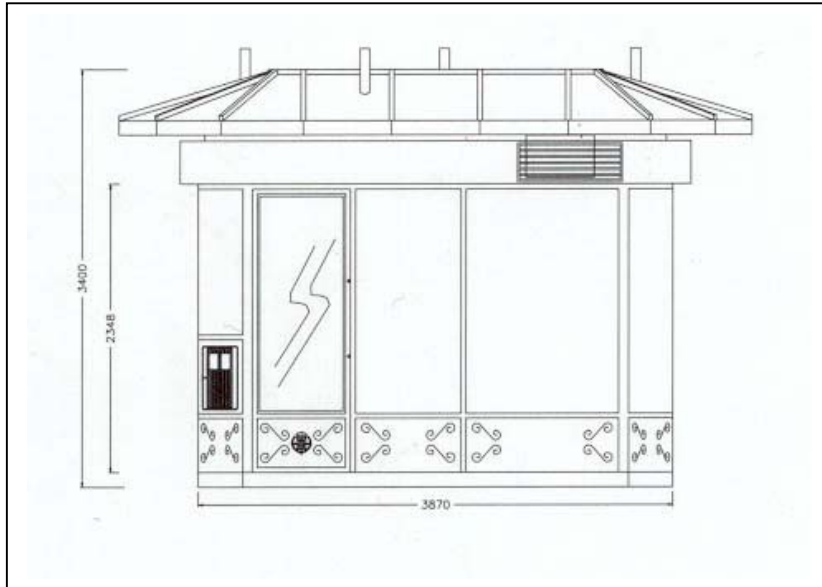
En el diseño interior, prima la funcionalidad a la hora de establecer los armarios de instrumentos, y aquellos otros elementos auxiliares que son imprescindibles en la operación. La estabilidad térmica es uno de los puntos críticos a la hora del funcionamiento de estos laboratorios remotos, y para ello han sido dotados de sistemas de climatización totalmente automáticos que garantizan con muy poca variabilidad térmica una temperatura interior de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ de manera que se respeten en todo momento las especificaciones de funcionamiento del instrumental establecidas por el fabricante y las propias del sistema de calidad implantado en la Red.

Las estaciones deben ser además un lugar que reúna un cierto grado de comodidad a la hora de trabajar en su interior cuando se ejecutan las diferentes tareas de mantenimiento asignadas, y para ello se han dotado de una doble puerta de acceso que permite intervenir indistintamente desde el frontal de los instrumentos como desde la parte posterior, y lo más importante facilita un espacio cómodo cuando se introduce en su interior el tren de calibración y las botellas de gases para realizar los ejercicios de calibración del instrumental.

Vemos a continuación una imagen exterior y otra interior de la disposición de estas estaciones:



Otro de los aspectos cuidados en el diseño de estas nuevas estaciones se encuentra en su capacidad para recibir conjuntos instrumentales heterogéneos que impliquen la necesidad de practicar penetraciones a través de su techo, para ello se han previsto hasta un total de cuatro penetraciones y este hecho ha permitido ya la implantación del nuevo instrumental para la medida del ruido sin ninguna otra intervención en su estructura.



La seguridad de la estación se garantiza desde dos puntos de vista, de una parte la seguridad contra la intrusión mediante dos puertas de alta seguridad con marcos de acero reforzado, bisagra corrida en toda la longitud del marco y cerradura de seguridad multipunto, y de otra la seguridad contra incendio mediante un sistema automático de inyección de CO₂ a alta presión. Este último apartado se ve reforzado por otras medidas de diseño que llevarían a una parada segura de la estación en caso de un incidente mayor.

2. Evaluación de la calidad del aire

De acuerdo con la definición establecida en la legislación, para evaluar la calidad del aire puede utilizarse cualquier método que permita medir, estimar, calcular o predecir las concentraciones de los diferentes contaminantes presentes en el aire ambiente.

Para realizar la evaluación de la calidad del aire a lo largo del año 2004 se han utilizado las bases de datos que contienen la totalidad de las medidas entregadas por el instrumental desplegado en la RCCAVA.

2.1 Medida en continuo

Un instrumento entrega medidas en continuo, cuando es capaz de generar una secuencia de datos continuada a lo largo del tiempo que se considera. Esto significa que las posibles pérdidas de datos a lo largo del periodo de evaluación se han de repartir de manera uniforme a lo largo del periodo y en particular debe evitarse que se pierdan datos de un período estacional completo.

2.2 Captura mínima de datos

Un instrumento de medida ha de satisfacer unos objetivos de calidad de los datos obtenidos, en particular debe tener una captura mínima de datos. Esta captura mínima de datos no incluye los datos perdidos durante la ejecución de procedimientos de calibración o de mantenimiento del instrumento.

Para el instrumental automático el Decreto 1073/2002 establece explícitamente que debe alcanzarse un mínimo de un 90% en la captura de datos. De acuerdo con los procedimientos establecidos en el manual de calidad y teniendo en cuenta los tiempos de mantenimiento y de calibración normal, se precisan un total de 300 horas de parada distribuidas de manera uniforme a lo largo del período anual de acuerdo con la programación de operaciones establecida por el sistema de aseguramiento de la calidad.

Descontando este número de horas se precisa para garantizar este 90% llegar a un mínimo del 87% de tiempo anual en operación correcta con obtención de datos válidos. Si un instrumento no alcanza este número mínimo de datos, debe ser considerado como un instrumento con medidas no aptas para el proceso de evaluación.

2.3 Clasificación de zonas de calidad del aire

Para los contaminantes SO₂, Pm₁₀, y NO₂, el Decreto 1073/2002 establece la precisión de determinar aquellas zonas que superen los diferentes objetivos fijados en cuanto a calidad del aire por los anexos del Decreto.

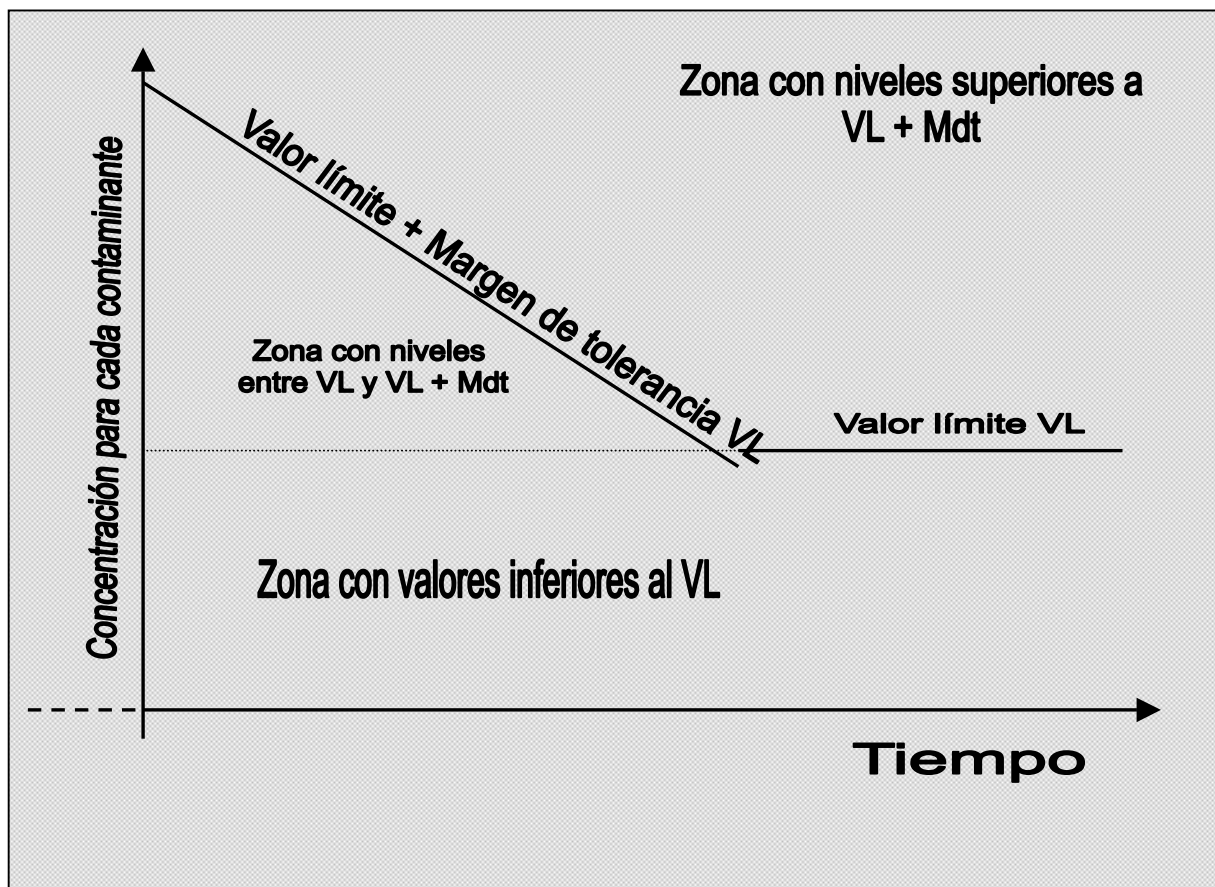
Esta clasificación debe ser realizada para cada contaminante y cada valor límite. En el caso de que el valor límite tenga definido un margen de tolerancia la clasificación debe realizarse asignando la zona a uno de los tres niveles de clasificación señalados:

1. Superior a VL + Mdt
2. Entre VL y VL + Mdt
3. Inferior a VL

En el caso de que no se encuentre definido el margen de tolerancia la clasificación se reduce a dos categorías:

1. Superior a VL
2. Inferior a VL

La siguiente imagen nos da una idea de la clasificación de las zonas con respecto a los objetivos de la calidad del aire.

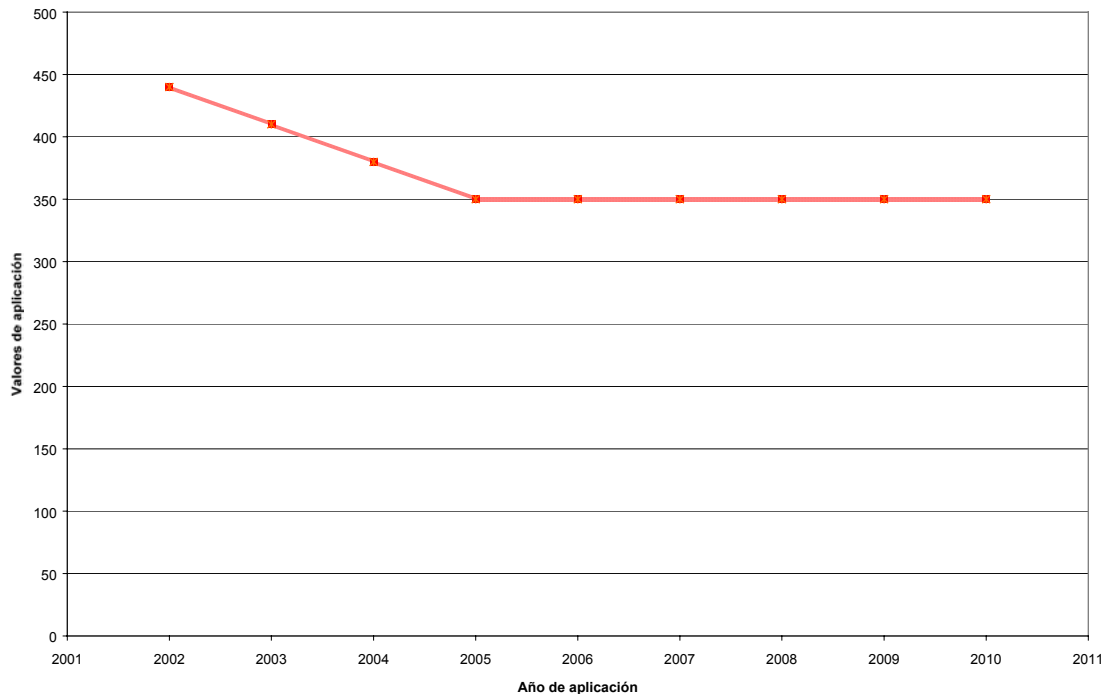


3.1 Dióxido de azufre

3.1.1 Condicionantes legales

Umbral de alerta a la población.	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ registrados durante tres horas consecutivas.
Valor límite horario de protección de la salud humana.	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (media horaria) no se puede superar más de 24 veces en un año.
Margen de tolerancia horario de protección de la salud humana.	90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005
Valor límite diario de protección de la salud humana.	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (media diaria) no se puede superar más de 3 veces diarias en un año.

Zonas de evaluación V. Límite horario



3.1.2 Resultados finales para el año 2004

Estación	V máximo horario	Mediana horaria	Percentil 98 horario	% Datos válidos	Incertidumbre %
La Rubia	42	4,0	20,0	96,08	5,6
Labradores 2	53	3,0	24,0	95,55	6,0
Santa Teresa	90	4,0	21,0	96,51	8,7
Puente de Regueral	37	2,0	16,0	91,85	8,9

3.1.3 Cumplimiento de objetivos de calidad del aire

Tal y como se explica en el Decreto 1073/2002, el primero de los objetivos viene definido por el valor límite horario para la protección de la salud. Este valor tiene definido un margen de tolerancia consistente en que no puede superarse el valor de $380 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el año 2004.

Ninguna de las estaciones de la RCCAVA han superado en ningún momento del año 2004 este valor límite por lo que se encuentran en la zona de calidad por debajo del valor límite.

El segundo de los objetivos de calidad del aire se define por el valor límite diario para la protección de la salud, este valor límite carece de margen de tolerancia.

Ninguna de las estaciones de la RCCAVA han superado en ningún momento del año 2004 este valor límite por lo que se encuentran en la zona de calidad por debajo del valor límite.

Objetivos de calidad del aire para la protección de los ecosistemas

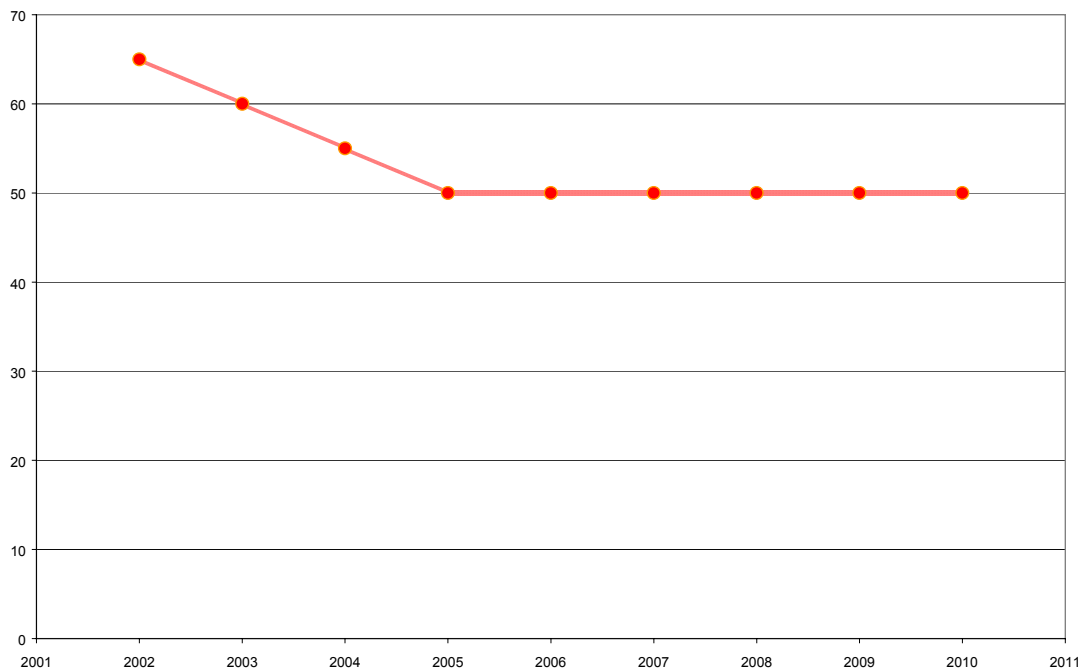
Ninguna de las estaciones de la RCCAVA se han diseñado para que sus medidas puedan servir de referencia a la hora del cumplimiento de objetivos para la defensa de los ecosistemas. Se trata de una red urbana destinada a la protección de la salud de las personas y en consecuencia no se contemplan este tipo de objetivos entre los parámetros de la evaluación.

3.2 Material particulado fracción PM₁₀

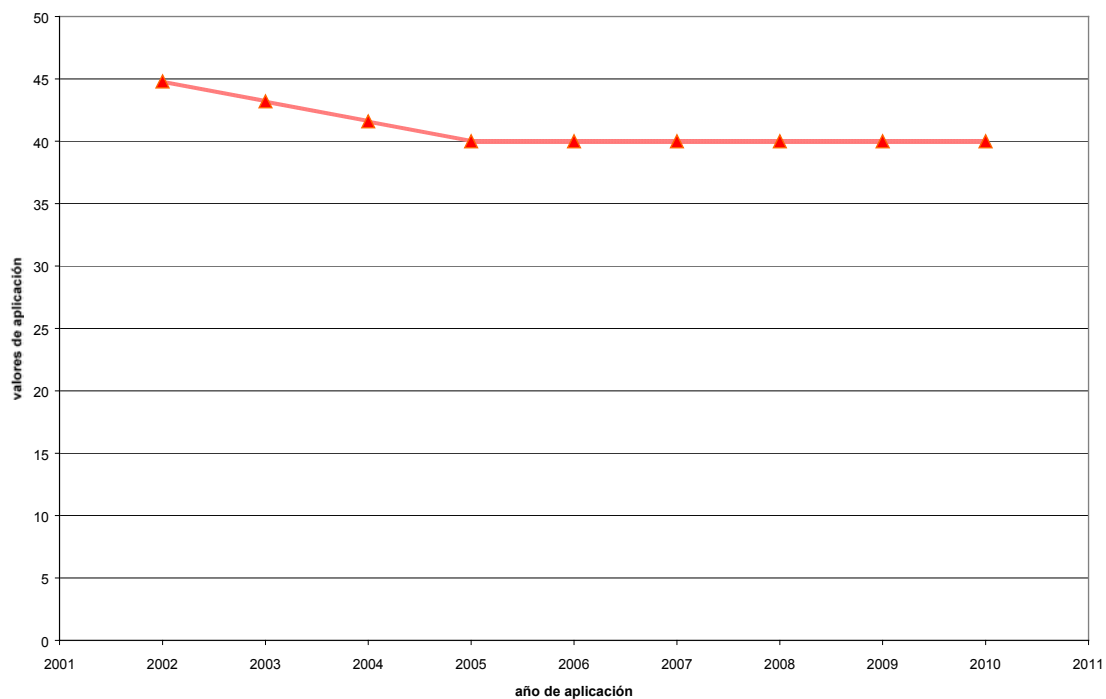
3.2.1 Condicionantes legales

Valor límite diario para la protección de la salud humana.	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (media diaria), no pudiendo superarse más de 35 veces en un año.
Margen de tolerancia diario de protección de la salud humana.	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005.
Valor límite anual de protección a la salud	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Media anual).
Margen de tolerancia anual de protección de la salud humana.	4,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005.

Zonas de evaluación V. Límite diario para la salud humana



Zonas de evaluación V. Límite anual para la salud humana



3.2.2 Resultados finales para el año 2004

Estación	V máximo horario	Mediana horaria	Percentil 98 horario	% Datos válidos
Arco de Ladrillo 2	598	45	157	97,75
La Rubia	523	26	124	94,6
Vega Sicilia	335	30	106	97,84
Labradores 2	579	31	131	96,55
Santa Teresa ¹	256	16	127	34,86
Puente de Regueral ²	486	25	114	82,76

¹ y ² insuficiente número de datos para la evaluación por averías de larga duración del instrumental

Número de superaciones de los valores límite

Estación	N S LDPS	V medio anual
Arco de Ladrillo 2	106	52
La Rubia	41	33
Vega Sicilia	40	35
Labradores 2	57	38
Santa Teresa	8	28
Puente de Regueral	23	31

3.2.3 Cumplimiento de objetivos de calidad del aire

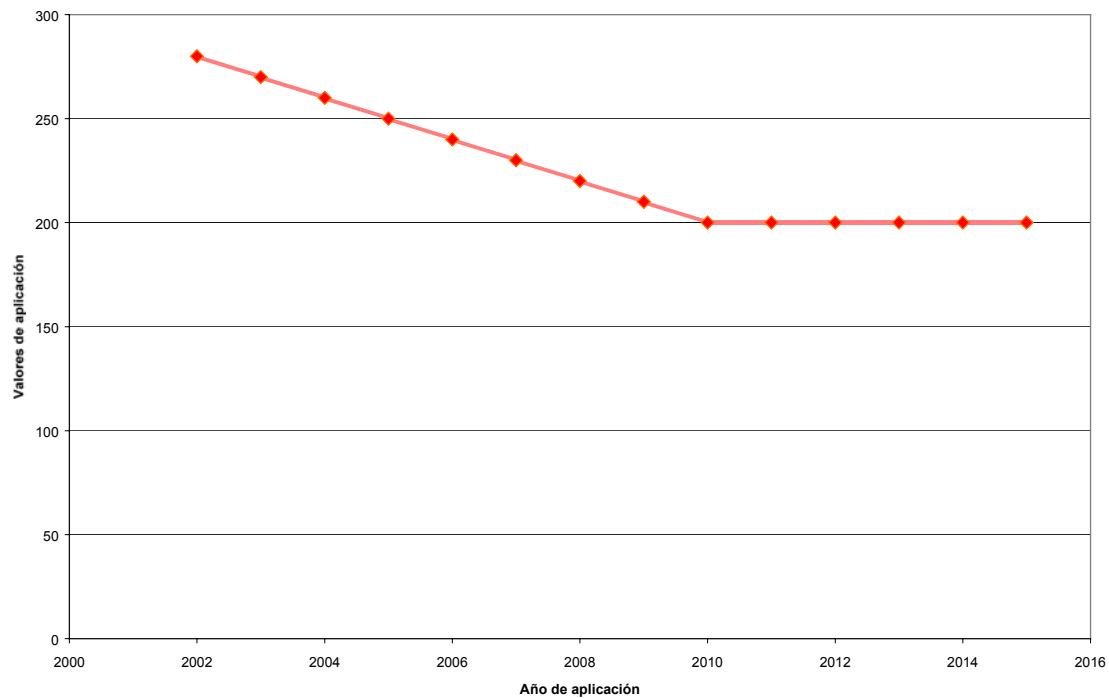
Tal y como se explica en el Decreto 1073/2002, el primero de los objetivos viene definido por el valor límite diario y el número de superaciones anuales de este valor. El número de superaciones anuales de este valor límite ($55 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.3 Oxidos de nitrógeno

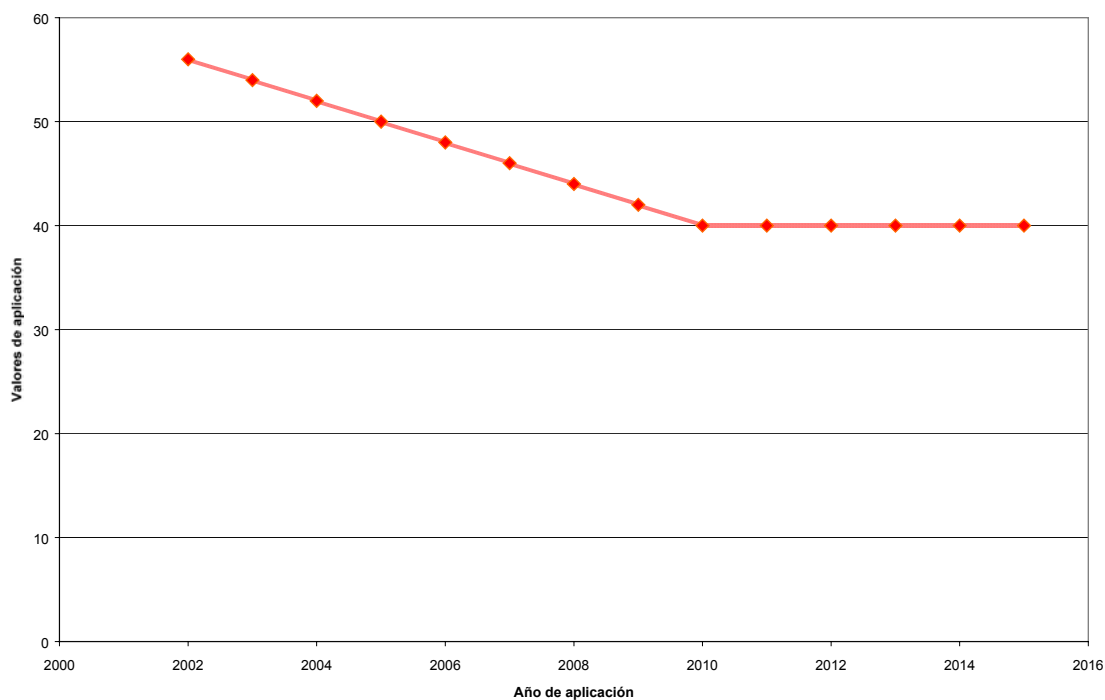
3.3.1 Condicionantes legales

Umbral de alerta a la población.	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ registrados durante tres horas consecutivas.
Valor límite horario de NO_2 de protección a la salud humana.	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (media horaria), no pudiendo superarse más de 18 veces por año.
Margen de tolerancia del valor límite horario de NO_2 de protección a la salud humana.	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010.
Valor límite anual de NO_2 de protección a la salud humana.	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (media anual)
Margen de tolerancia anual de NO_2 protección a la salud humana.	16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010.

Zonas de evaluación V. Límite horario para la salud humana



Zonas de evaluación V. Límite anual para la salud humana



3.3.2 Resultados finales para el año 2004

Estación	V máximo horario	Mediana horaria	Percentil 98 horario	% Datos válidos	Incertidumbre %
Arco de Ladrillo 2	154	34	92	98,12	4
La Rubia	163	31	87	98,49	4,5
Vega Sicilia	129	18	62	98,5	5,3
Labradores 2	128	24	66	99,34	3,9
Santa Teresa	243	32	74	98,09	5
Puente de Regueral	230	27	85	95,37	4
Cementerio del Carmen	72	11	40	96,38	4,3
Paseo del Cauce	109	19	64	98,32	SD
Fuente de Berrocal	87	15	54	86,22	SD

Número de superaciones de los valores límite

Estación	N S LDPS	V medio anual
Arco de Ladrillo 2	0	37
La Rubia	0	34
Vega Sicilia	0	21
Labradores 2	0	26
Santa Teresa	0	34
Puente de Regueral	0	31
Cementerio del Carmen	0	13
Paseo del Cauce	0	19
Fuente de Berrocal	0	22

3.3.3 Cumplimiento de objetivos de calidad del aire

Tal y como se explica en el Decreto 1073/2002, el primero de los objetivos viene definido por el número de superaciones anuales del valor límite diario para la protección de la salud. Este valor tiene definido un valor más el margen de tolerancia de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el año 2004 y no puede ser superado en más de 18 veces al año.

Ninguna de las estaciones ha superado el valor límite por lo que se encuentran en la zona de calidad con valores por debajo de VL.

El segundo de los objetivos de calidad del aire se define por el valor límite para la media anual para la protección de la salud, este valor límite tiene definido un valor más el margen de tolerancia de $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el año 2004.

Ninguna de las estaciones de la RCCAVA han superado en el año 2004 este valor límite por lo que se encuentran en la zona de calidad por debajo del valor límite.

3.4 Ozono

3.4.1 Condicionantes legales

Umbral de información a la población.	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Umbral de alerta a la población	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Umbral de protección de la salud	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como media de ocho horas. La media a lo largo de ocho horas es de tipo móvil sin recuperación; se calculará cuatro veces al día sobre la base de cuatro valores octohorarios comprendidos entre 0-8 h., 8-16 h., 16-24h., y 12-20 h.

3.4.2 Resultados finales para el año 2004

Estación	Valor Máximo horario	Valor Máximo octohorarios	Percentil 98 horario	Percentil 98 octohorarios
Vega Sicilia	157	143	111	101
Puente de Regueral	156	142	112	102
Cementerio del Carmen	183	164	126	116
Paseo del Cauce	205	186	143	129
Fuente de Berrocal	179	161	127	117

Superación de umbrales

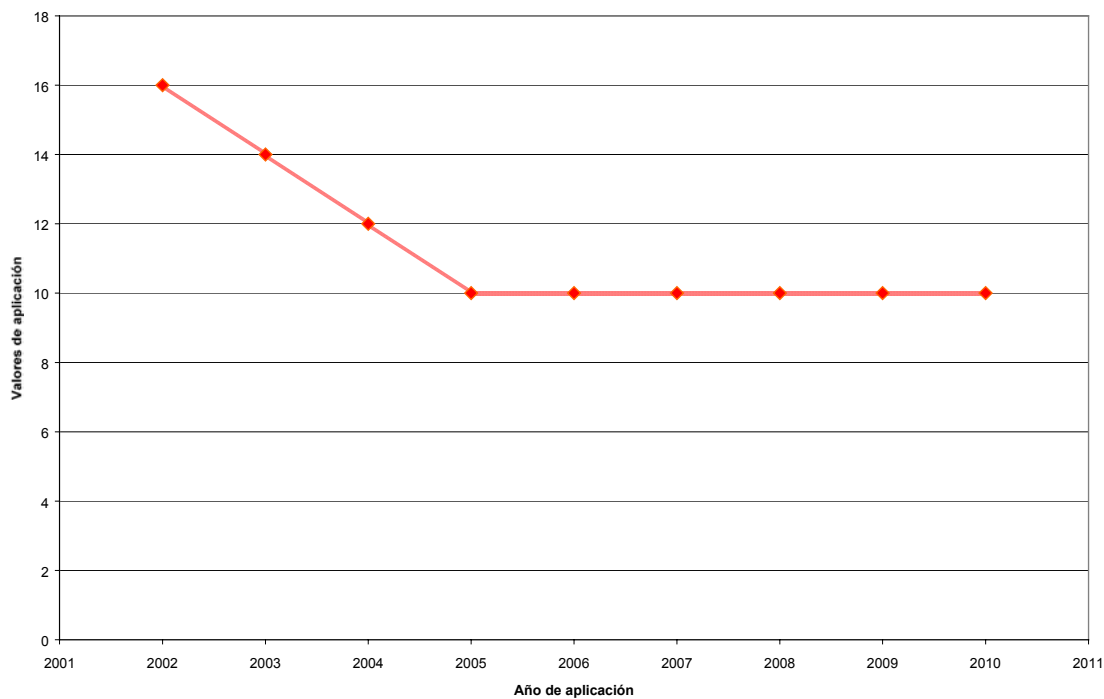
Estación	Umbral de Protección de la Salud	Umbral de aviso a la población	Umbral de alerta a la población	% de datos válidos
Vega Sicilia	20	0	0	98,53
Puente de Regueral	18	0	0	98,02
Cementerio del Carmen	66	1	0	97,31
Paseo del Cauce	140	15	0	
Fuente de Berrocal	78	0	0	97,48

3.5 Monóxido de Carbono

3.5.1 Condicionantes Legales

Valor límite para la protección de la salud humana.	10 mg/m ³ como media de ocho horas máxima en un día ³ .
Margen de tolerancia	6 mg/m ³ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 2 mg/m ³ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010

Zonas de evaluación. V. Límite para la protección de la salud humana



³ La media octohoraria máxima correspondiente a un día se escogerá examinando las medias móviles de ocho horas calculadas a partir de datos horarios y que se actualizarán cada hora. Cada media octohoraria así calculada se atribuirá al día en que termine el período, es decir el primer período de cálculo para cualquier día dado será el período que comience a las 17:00 de la víspera y termine a la 01:00 de ese día; el último período de cálculo para cualquier día dado será el que transcurra entre las 16:00 y las 24:00 de ese día.

3.5.2 Resultados finales para el año 2004

Estación	Valor Máximo horario	Nº de superaciones V. Límite octohorario	% de datos válidos
Arco de Ladrillo 2	5	0	98,53
La Rubia	5	0	78,61
Labradores 2	2	0	28,57

3.5.3 Cumplimiento de objetivos de calidad del aire

Tal y como se explica en el Decreto 1073/2002, el primero de los objetivos viene definido por el número de superaciones anuales del valor límite octohorario para la protección de la salud. Este valor 10 mg/m^3 tiene definido un margen de tolerancia de 2 mg/m^3 para el año 2004 y no puede ser superado en ningún caso.

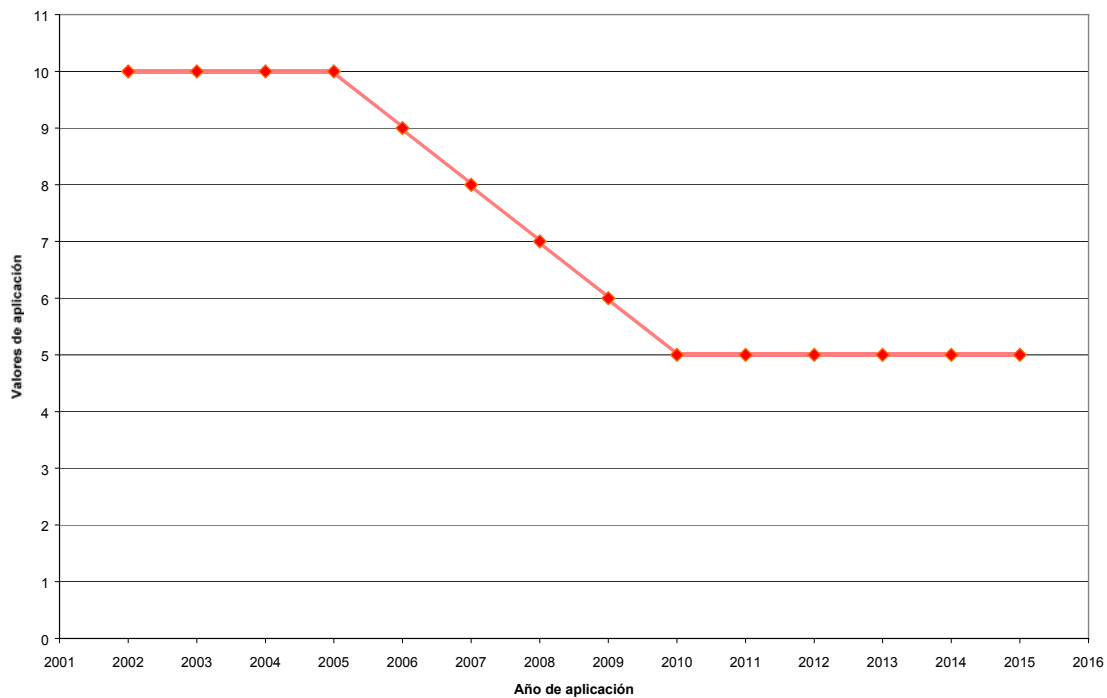
Ninguna estación ha superado los valores máximos octohorarios en el año 2004.

3.6 Benceno

3.6.1 Condicionantes Legales

Valor límite para la protección de la salud humana.	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como media de ocho horas máxima en un día ⁴ .
Margen de tolerancia	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del Decreto 1073/2002 reduciendo el 1 de enero de 2006 y posteriormente cada 12 meses 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010

Zonas de evaluación V. Límite para la media anual



⁴ La media octohoraria máxima correspondiente a un día se escogerá examinando las medias móviles de ocho horas calculadas a partir de datos horarios y que se actualizarán cada hora. Cada media octohoraria así calculada se atribuirá al día en que termine el período, es decir el primer período de cálculo para cualquier día dado será el período que comience a las 17:00 de la víspera y termine a la 01:00 de ese día; el último período de cálculo para cualquier día dado será el que transcurra entre las 16:00 y las 24:00 de ese día.

3.6.2 Resultados finales para el año 2004

Se carece de datos para este contaminante como consecuencia de la baja para el servicio de los dos instrumentos residuales que aún permanecían en la red a finales de 2003 y la tardía integración de un nuevo instrumento a finales de 2004 con un insuficiente número de datos que impide cualquier evaluación.

3.7 Ruido ambiente

La Directiva 2002/49/CE, transpuesta al derecho positivo español por la ley del ruido establece la obligatoriedad de realizar cálculos de largo rango temporal bajo la base de cuatro parámetros $L_{\text{día}}$, L_{tarde} y L_{noche} así como un indicador conjunto denominado $L_{\text{diatardenoche}}$. Los resultados para el año 2004 se indican en la siguiente tabla:

Estación	$L_{\text{día}}$	L_{tarde}	L_{noche}	$L_{\text{diatardenoche}}$	Incertidumbre
Arco de Ladrillo 2	63,33	62,39	53,55	63,81	2,1
La Rubia	63,74	62,87	54,86	64,55	2,2
Vega Sicilia	62,08	61,55	53,98	63,26	2,0
Santa Teresa	67,46	66,78	58,42	68,25	2,2

Los resultados se expresan en dB(A) y la incertidumbre se ha calculado para un coeficiente $K=2$.

4. Umbrales superiores e inferiores de la evaluación (tercer año de evaluación)

4.1 Dióxido de azufre

4.1.1 Condicionantes Legales

Umbral de evaluación superior.	60% del valor límite diario ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que no podrán superarse en más de 3 ocasiones por año civil)
Umbral de evaluación inferior	40% del valor límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que no podrán superarse en más de 3 ocasiones por año civil)

4.2.2 Resultados para el año 2004

Estación	Nº de superaciones umbral inferior	Nº de superaciones umbral superior
La Rubia	0	0
Labradores 2	0	0
Santa Teresa	0	0
Puente de Regueral	0	0

Ninguna de las cuatro estaciones han superado los valores determinados para los umbrales superiores e inferiores de evaluación.

4.2 Material particulado Pm₁₀ (tercer año de evaluación)

4.1.1 Condicionantes Legales

	Media diaria	Media anual
Umbral de evaluación superior.	60% del valor límite diario (30 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 7 ocasiones por año civil).	70% del valor límite (14 µg/m ³).
Umbral de evaluación inferior	40% del valor límite diario (20 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 7 ocasiones por año civil).	50% del valor límite (10 µg/m ³).

4.2.2 Resultados para el año 2004

4.2.2.1 Umbral de evaluación de la media diaria

Estación	Nº de superaciones umbral inferior	56-92084.1 -1.1867 TD012009 Tc0.013 T(umb43.7(10.001Tc0.03.7(rior)TETEF70466-35.64 0.7
----------	---------------------------------------	--

4.3 Dióxido de Nitrógeno (tercer año de evaluación)

4.3.1 Condicionantes Legales

	Valor límite diario para la protección de la salud humana (NO ₂)	Valor límite anual para la protección de la salud humana (NO ₂)
Umbral de evaluación superior.	70% del valor límite (140 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil).	80% del valor límite (32 µg/m ³).
Umbral de evaluación inferior	50% del valor límite (100 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil).	65% del valor límite (26 µg/m ³).

4.3.2 Resultados para el año 2004

4.3.2.1 Umbral de evaluación de la media diaria

Estación	Nº de superaciones umbral inferior	Nº de superaciones umbral superior
Arco de Ladrillo 2	0	0
La Rubia	0	0
Vega Sicilia	0	0
Labradores 2	0	0
Santa Teresa	0	0
Puente de Regueral	1	0
Cementerio del Carmen	0	0
Paseo del Cauce	2	0
Fuente de Berrocal	0	0

4.3.2.2 Umbral de evaluación de la media anual

Estación	Superación umbral inferior	Superación umbral superior
Arco de Ladrillo 2	No	Si
La Rubia	No	Si
Vega Sicilia	No	No
Labradores 2	No	No
Santa Teresa	No	Si
Puente de Regueral	No	Si
Cementerio del Carmen	No	No
Paseo del Cauce	No	No
Fuente de Berrocal	No	No

Las estaciones de Arco de Ladrillo 2; La Rubia; Santa Teresa; y Puente Regueral, han superado los valores determinados para el umbral superior de evaluación, para el valor medio anual.

4.4 Monóxido de Carbono (tercer año de evaluación)

4.4.1 Condicionantes Legales

	Promedio de periodos de ocho horas
Umbral de evaluación superior.	70% del valor límite (7 mg/m^3).
Umbral de evaluación inferior	50% del valor límite (5 mg/m^3).

4.4.2 Resultados para el año 2004

Estación	Nº de superaciones umbral inferior	Nº de superaciones umbral superior
Arco de Ladrillo 2	0	0
La Rubia	0	0
Labradores 2	0	0

4.5 Benceno (tercer año de evaluación)

4.4.1 Condicionantes Legales

	Promedio de periodos de ocho horas
Umbral de evaluación superior.	70% del valor límite ($3,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$).
Umbral de evaluación inferior	40% del valor límite ($2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$).

4.4.2 Resultados para el año 2004

Estación	Nº de superaciones umbral inferior	Nº de superaciones umbral superior
Arco de Ladrillo 2	ND	ND
Labradores 2	ND	ND

5. Objetivos de calidad de los datos

5.1 Porcentaje de captura de datos válidos por contaminante y estación año 2004

Estación	SO ₂	Pm ₁₀	NO ₂	O ₃	CO	C ₆ H ₆
Arco de Ladrillo 2		97,75	98,12		98,53	
La Rubia	96,08	94,60	98,46		78,61	
Vega Sicilia		97,84	98,50	98,53		
Labradores 2 ⁵	95,55	96,55	99,34		28,57	
Santa Teresa ⁶	96,51	34,86	98,09			
Puente de Regueral ⁷	91,85	82,76	95,37	98,02		
Cementerio del Carmen			96,38	97,31		
Paseo del Cauce			98,12	99,51		
Fuente de Berrocal ⁸			86,22	97,48		

5.2 Determinación y expresión de la incertidumbre de los datos

Dentro del proceso de implantación de un sistema de calidad para el laboratorio de ensayos que es la RCCAVA, se ha calculado ya la incertidumbre inicial para los métodos de ensayo sometidos a acreditación. Se ha utilizado en el cálculo la sistemática expresada en las normas CGA-ENAC-LEC revisión 2 2001/11/16; CEA-ENAC-LC /02 Rev 1 Enero 98; e ISO 6145-7:200.

A la hora de expresar el resultado de la medición de una magnitud física, es obligado dar alguna indicación cuantitativa de la calidad del resultado, de forma que quienes utilizan dicho resultado puedan evaluar su idoneidad. Sin dicha indicación, las mediciones no pueden compararse entre sí, ni con otros valores de referencia dados en especificaciones o normas. Por ello es necesario establecer un procedimiento fácilmente comprensible y aceptado universalmente para caracterizar la calidad del resultado de una medición: esto es, para evaluar y expresar su incertidumbre.

⁵ El instrumental de medida de monóxido de carbono correspondiente a la estación de Labradores 2, ha permanecido averiado por diferentes causas a lo largo del año 2004, entregando un insuficiente número de datos para la evaluación.

⁶ El instrumental de medida de material particulado correspondiente a las estaciones de Santa Teresa y Puente de Regueral, ha permanecido averiado por diferentes causas a lo largo del año 2004, entregando un insuficiente número de datos para la evaluación.

⁷ El instrumental de medida de óxidos de nitrógeno correspondiente a la estación de Fuente de Berrocal, ha permanecido averiado por diferentes causas a lo largo del año 2004, entregando un insuficiente número de datos para la evaluación. Esta estación no es propiedad del Ayuntamiento de Valladolid siendo operada por la UTE Ineuropa – Enagas - Michelin.

El concepto de incertidumbre como atributo cuantificable es relativamente nuevo en la historia de la medición, a pesar de que conceptos como error y análisis de errores, han formado parte desde hace mucho tiempo de la práctica de la ciencia de la metrología. Actualmente está ampliamente reconocido que aun cuando se hayan considerado todas las componentes conocidas o sospechadas del error, y se hayan aplicado las correcciones oportunas, aún existe una incertidumbre asociada a la corrección del resultado final; esto es, una duda acerca de la bondad con que el resultado final representa el valor de la magnitud medida.

El método ideal para evaluar y expresar la incertidumbre del resultado de una medición debe ser:

- *Universal*: el método debe ser aplicable a todo tipo de medición y a todo tipo de datos de entrada.

La magnitud utilizada para expresar la incertidumbre debe ser:

- *Internamente consistente*: debe poderse obtener directamente de las componentes que contribuyen a ella, así como ser independiente de la forma en que dichas componentes estén agrupadas, o de su descomposición en subcomponentes.
- *Transferible*: debe ser posible utilizar directamente la incertidumbre evaluada para un resultado como componente en la evaluación de la incertidumbre de otra medición en la que intervenga ese primer resultado.

Factores que intervienen en la incertidumbre de cada instrumento

Aire cero (muestra cero): Sustancia o mezcla de sustancias que se asemejan, lo mas posible, a la matriz de la muestra de aire analizada, pero caracterizada por un valor de las características de la calidad del aire que no es detectado por el método utilizado.

Aire sintético: Mezcla de nitrógeno y oxígeno fabricada y con certificado de impurezas.

Característica de la calidad del aire: Cualquiera de las propiedades cuantificables de una masa de aire objeto de investigación, por ejemplo, la concentración de un constituyente.

Calibración: Conjunto de operaciones que establecen, en condiciones especificadas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada o por un material de referencia, y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones. El resultado de una calibración permite atribuir a las indicaciones los valores correspondientes del mesurando o bien determinar las correcciones a aplicar en las indicaciones.

Deriva: Cambio en las indicaciones de un analizador, para un nivel dado de concentración durante un periodo predefinido de tiempo que, bajo condiciones de referencia permanece constante.

Interferente: Cualquier componente de la muestra de aire, excluyendo el constituyente medido, que afecta al resultado de la medida.

Material de referencia (MR): Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos en la calibración de un instrumento, evaluación de un método de medición, o la asignación de valores a los materiales.

Material de referencia certificado (MRC): Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o mas valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece su trazabilidad con una realización exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad y para la cual el valor certificado se acompaña de una incertidumbre o la indicación de un nivel de confianza. Todos los MRC responden a la definición de "patrones".

Mezcla de referencia: Mezcla obtenida a partir de uno o varios materiales de referencia.

Repetibilidad (de los resultados de las mediciones): Grado de concordancia entre resultados de sucesivas mediciones del mismo mesurando, mediciones efectuadas con aplicación de la totalidad de las mismas condiciones de medida.

Estas condiciones de repetibilidad comprenden:

- El mismo procedimiento de medida.
- El mismo operador.
- El mismo instrumento de medida.
- El mismo lugar.

Reproducibilidad (de los resultados de las mediciones): Grado de concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mesurando, mediciones efectuadas bajo diferentes condiciones de medida.

Estas condiciones de variabilidad comprenden:

- Diferente operador.
- Distinto instrumento de medida.
- Distintos lugares.

Trazabilidad: Propiedad del resultado de una medición o de un patrón tal que pueda relacionarse con referencias determinadas, generalmente a patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

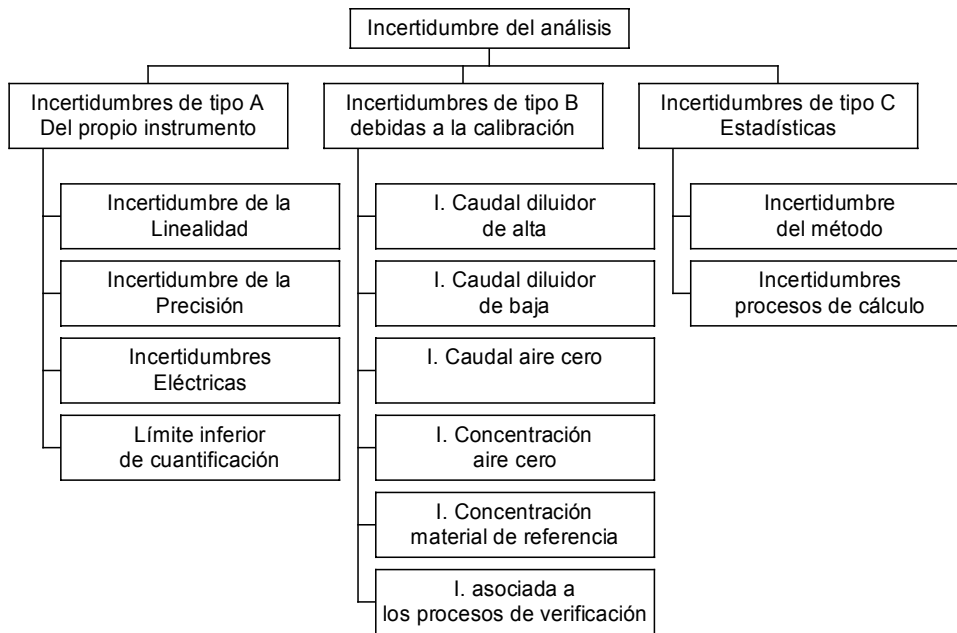
Cualquier medida estará sometida a un error asociado al proceso intrínseco del método con que se va a realizar. Por tanto, es fundamental definir y tener presente siempre qué es lo que se quiere medir y qué método se va a emplear para hacerlo.

El concepto de incertidumbre agrupa todos los factores que hacen que el valor de las medidas no sea el valor exacto del parámetro que se quiere medir (que siempre va a ser desconocido), sino solamente una aproximación, que será mejor o peor, dependiendo del método analítico utilizado.

Además de la incertidumbre, hay que tener en cuenta la trazabilidad de la instrumentación utilizada. Es decir, los datos serán comparables con los demás laboratorios, incluyendo el conjunto en una cadena de trazabilidad nacional o internacional, utilizando materiales de referencia certificados por un laboratorio acreditado para la calibración, de cada variable que se utilice en el análisis.

Las incertidumbres asociadas a la operación de los instrumentos destinados a la determinación másica de los contaminantes en el aire ambiente vienen descritas en la siguiente carta de trabajo:

Incertidumbres asociadas al instrumental



Cálculo de la incertidumbre de ensayo asociada al uso de mezclas de gases preparadas por el método de dilución dinámica o tubos de permeación en la calibración de analizadores.

Dilución dinámica:

El método de dilución dinámica se basa en la dilución constante de una corriente controlada de gas de concentración certificada, con otra corriente constante de aire cero, en una proporción definida para la obtención de una concentración requerida, expresada por la siguiente expresión matemática:

$$C_1 = \frac{C_o \cdot \phi_{Co} + I_m \cdot \phi_{Im}}{\phi_{Co} + \phi_{Im}}$$

donde:

C_1 = concentración de la mezcla obtenida en ppb.

C_o = concentración de gas patrón en el MRC, en ppb.

ϕ_{Co} = caudal de material de referencia certificado, en cm^3/min .

I_m = concentración de impurezas en el aire cero, ppb.

ϕ_{Im} = caudal de aire cero, en cm^3/min .

Las componentes principales que contribuyen a la incertidumbre en la generación de mezclas mediante dilución dinámica son:

- **Incertidumbre del material de referencia certificado (U_{Co}):** Este componente viene expresado en el certificado del material de referencia, junto con la concentración.
- **Incertidumbre del caudal del material de referencia certificado ($U_{\phi_{Co}}$):** Este componente depende del calibrador de caudal y del controlador de caudal.
- **Incertidumbre de impurezas del aire cero (U_{Im}):** Cuando se utiliza un material de referencia certificado, y si se usa aire cero generado la incertidumbre se calculará en base a las especificaciones del fabricante.
- **Incertidumbre del caudal del aire cero ($U_{\phi_{Im}}$):** Este componente depende del calibrador de caudal y del controlador del caudal utilizado.

La **incertidumbre combinada** de la mezcla preparada para la calibración viene expresada por la expresión:

$$u_{Cal} = \sqrt{\left(\frac{\phi_{Co}}{\phi_{Co} + \phi_{Im}}\right)^2 u_{Co}^2 + \left(\frac{\phi_{Im}(Co - Im)}{(\phi_{Co} + \phi_{Im})^2}\right)^2 u_{\phi_{Co}}^2 + \left(\frac{\phi_{Im}}{\phi_{Co} + \phi_{Im}}\right)^2 u_{Im}^2 + \left(\frac{\phi_{Co}(Im - Co)}{(\phi_{Co} + \phi_{Im})^2}\right)^2 u_{\phi_{Im}}^2}$$

donde:

u_{Cal} = incertidumbre asociada a la mezcla preparada. No expandida.

C_o = concentración de gas patrón en el MRC, en ppb.

ϕ_{Co} = caudal de material de referencia certificado, en cm^3/min .

I_m = concentración de impurezas en el aire cero, ppb.

ϕ_{Im} = caudal de aire cero, en cm^3/min .

u_{C_0} = incertidumbre de la concentración del gas, en el material de referencia. No expandida.

$u_{\phi_{C_0}}$ = incertidumbre del caudal del material de referencia certificado. No expandida.

u_{I_m} = incertidumbre de las impurezas del aire cero. No expandida.

$u_{\phi_{I_m}}$ = incertidumbre del caudal del aire cero. No expandida.

Nota: Si el fabricante certifica el que el contenido en impurezas del aire cero es inferior a 0.5 ppb, se considera como I_m , la mitad de ese valor y la incertidumbre asociada (distribución rectangular), se calculará mediante la siguiente expresión:

$$u_{I_m} = \frac{0.25}{\sqrt{3}}$$

Tubos de permeación

El gas puro contenido en un tubo inerte, permea a través de una membrana, arrastrado por un flujo de gas portador. La velocidad de permeación depende del tipo de membrana, su superficie, la temperatura y la diferencia de la presión parcial entre ambos lados de la membrana. Este tubo se coloca dentro de un horno de permeación, que es constantemente atravesado por un corriente de gas portador y es mantenido a una temperatura con variaciones menores de 0.1 °C.

La expresión matemática que describe la concentración obtenida por el método de permeación es la siguiente:

$$C_1 = \frac{vp \cdot R \cdot T}{Q_v \cdot P_m \cdot P}$$

donde:

C_1 = concentración de gas obtenida, ppb.

vp = velocidad de permeación, ng/min.

R = constante de los gases ($8.2054 \cdot 10^{-2}$), atm l /mol °K.

Q_v = caudal del gas portador, l/min.

P_m = peso molecular del gas, g/mol..

P = presión dentro del horno ~ atmosférica, atm.

Cuando se utiliza tubos certificados los componentes de la incertidumbre se calculan de la siguiente manera:

$$u_{Cal} = \sqrt{\left(\frac{1}{Q_v}\right)^2 \cdot u_{vpc}^2 + \left(\frac{vp}{Q_v^2}\right)^2 \cdot u_{Qv}^2}$$

donde:

u_{vpc} = incertidumbre de la velocidad de permeación certificada en el tubo de permeación, no expandida.

u_{Qv} = incertidumbre del caudal del gas portador, no expandida.

Una vez preparadas las mezclas por uno de los dos métodos descritos se determina la linealidad de la recta de regresión obtenida por el método de mínimos cuadrados utilizando la relación existente entre los valores indicados por el analizador y los correspondientes valores conocidos de MRC.

Para ello se dispone de pares de puntos (x, \hat{y}) , donde x es la concentración del MRC e \hat{y} es la respuesta del analizador (media de las lecturas realizadas en un día) para ese MRC.

La ecuación de la recta es $\hat{y}=m \cdot x+b$, donde m es la pendiente de la recta y b la ordenada en el origen.

El ajuste por mínimos cuadrados de las series de los valores x , y de los valores de \hat{y} , es la que hace mínima la suma de los cuadrados de las diferencias existentes entre los valores de los MRC y los valores calculados con la ecuación de la recta.

$$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - b - m \cdot x_i)^2$$

En este caso los valores de m y de b son:

$$m = \frac{S_{x\hat{y}}}{S_{xx}} \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N \hat{y}_i - \sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Siendo N el número de puntos de la recta.

Las desviaciones típicas correspondientes se calculan como:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}$$

$$S_{\hat{y}\hat{y}} = \sum_{i=1}^N \hat{y}_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N \hat{y}_i\right)^2}{N}$$

$$S_{x\hat{y}} = \sum_{i=1}^N x_i \hat{y}_i - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N \hat{y}_i}{N}$$

El coeficiente de regresión r se calcula como:

$$r = \frac{S_{x\hat{y}}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{\hat{y}\hat{y}}}}$$

Normalmente se considera una recta lineal cuando $r \geq 0.999$. En caso contrario el tratamiento debería ser el correspondiente a una función no lineal.

La desviación típica de los residuales se calcula como:

$$S_{residual} = \sqrt{\frac{S_{\hat{y}\hat{y}} - m^2 \cdot S_{xx}}{N - 2}}$$

La desviación típica de la ordenada en el origen se calcula como:

$$S_b = \frac{S_{residuales}}{\sqrt{N - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{\sum_{i=1}^N x_i^2}}}$$

La desviación típica de la pendiente se calcula como:

$$S_m = \frac{S_{residual}}{\sqrt{S_{xx}}}$$

Otra forma de evaluar la linealidad de la respuesta es determinando el coeficiente de linealidad (C_L) que se calcula a partir de la desviación típica de la pendiente y la pendiente.

$$C_L = \left(1 - \frac{S_m}{m}\right) \cdot 100$$

La recta se considera lineal cuando $CL > 95\%$. En caso contrario el tratamiento debería ser el correspondiente a una función no lineal. Este coeficiente de linealidad será utilizado como criterio de aceptación en las rectas obtenidas en el proceso de calibración.

La asignación y expresión de la incertidumbre se determina en primer lugar sobre la expresión de la magnitud de salida (que es el error del analizador al calibrar en cada punto de calibración), en función de las distintas magnitudes de entrada.

La determinación del error de e_x se calcula como:

$$e_x = \hat{x} - C_{MRC}$$

donde:

e_x = error de la indicación en cada punto de lectura.

\hat{x} = resultado de introducir el valor medio de las lecturas de cada MRC en la recta.

C_{MRC} = concentración del MRC.

Para realizar la estimación de la incertidumbre del error de la indicación en cada punto de un analizador específico hay que tener en cuenta cuales son las contribuciones a la misma.

Cada una de las componentes de incertidumbre que se describen a continuación se calcularán para cada concentración de MRC utilizado.

Las contribuciones que se consideran son las siguientes:

Incertidumbre debida a los MRC: La incertidumbre de los MRC utilizados vendrá dada por el valor del certificado dividido por el factor de cobertura (k).

$$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k}$$

U_{MRC} = Incertidumbre expandida obtenida del certificado de calibración del MRC.

k = factor de cobertura.

Este valor se calcula para cada MRC utilizado en el proceso de calibración.

Incertidumbre debida a la repetibilidad: Esta contribución se determina a partir de la desviación típica experimental de cada serie de lecturas de concentración de cada MRC tomadas del analizador.

$$u_{rep} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{n}}$$

siendo n= el número de medidas de cada serie.

Incertidumbre debida a la resolución del analizador: Expresada como la semi amplitud. Viene dada por la expresión.

$$u_{res} = \frac{res}{\sqrt{3}}$$

siendo res = resolución indicada p en el propio analizador o en el centro de recepción de datos finales.

Este valor puede ser diferente para cada MRC, según las características del analizador y sistema de transmisión de datos.

Incertidumbre debida a la linealidad de respuesta: Es la incertidumbre de la ordenada en el origen y viene dada por la expresión.

$$u_b = \omega \cdot \frac{S_b}{\sqrt{N}}$$

ω = factor WECC.

N	ω
2	7
3	2.3
4	1.7
5	1.4
6	1.3
7	1.3
8	1.2
9	1.2
10	1

N= número de puntos de la recta.

La incertidumbre de la pendiente vendrá dada por la expresión.

$$u_m = \omega \cdot \frac{S_m}{\sqrt{N}}$$

ω = factor WECC

N= número de puntos de la recta.

Para conocer la incertidumbre combinada $u_{x\text{-calibrado}}$ se deben calcular los coeficientes de sensibilidad de cada una de las componentes de la incertidumbre descritas anteriormente, para ello se tiene en cuenta la recta de calibrado obtenida por regresión lineal.

$$\hat{y} = m \cdot x + b$$

Despejando de esta ecuación se obtiene la relación entre concentración y señal:

$$x = \frac{\hat{y} - b}{m}$$

Incertidumbre del error de la indicación:

$$e_x = \hat{x} - C_{MRC}$$

Según la ley de propagación de incertidumbres, la incertidumbre de e_x en cada punto de lectura será:

$$u^2(e_x) = \left(\frac{\partial(e_x)}{\partial(\hat{x})} \right)^2 \cdot u^2(\hat{x}) + \left(\frac{\partial(e_x)}{\partial(C_{MRC})} \right)^2 \cdot u^2(C_{MRC})$$

Los coeficientes de sensibilidad $\left(\frac{\partial(e_x)}{\partial(\hat{x})} \right)^2$ y $\left(\frac{\partial(e_x)}{\partial(C_{MRC})} \right)^2$ son la unidad.

La incertidumbre del resultado de introducir el valor medio de las lecturas de cada MRC en la recta $(u^2(\hat{x}))$ tiene las siguientes contribuciones:

- Contribución de los MRC empleados $(u(C_{MRC}))$.
- Contribución debida al proceso de calibración y ajuste de la recta de calibrado ($u_{x\text{-calibrado}}$).
- Contribuciones debidas a la repetibilidad de la señal del equipo (u_y).

$u(\hat{x})$ se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$u(\hat{x}) = \sqrt{u_{x\text{-calibrado}}^2 + u^2(C_{MRC})}$$

Donde:

$$u_{x\text{-calibrado}}^2 = \frac{u_y^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\hat{y} - b)^2}{m^4} \quad u_y^2 = u_{rep}^2 + u_{res}^2$$

Combinado estas tres ecuaciones se obtiene el valor final de $u(\hat{x})$:

$$u(\hat{x}) = \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{m^2} + \frac{u_{res}^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\hat{y} - b)^2}{m^4} + u^2(C_{MRC})}$$

La incertidumbre de e_x viene dada por la siguiente ecuación:

$$u(e_x) = \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{m^2} + \frac{u_{res}^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\hat{y} - b)^2}{m^4} + 2 \cdot u^2(C_{MRC})}$$

La incertidumbre expandida para cada nivel de concentración, se determina multiplicando la incertidumbre del error de lectura para cada nivel de concentración por un factor de cobertura.

Para un nivel de confianza del 95%, $k=2$.

$$U = k \cdot u(e_x)$$

El balance de todas las componentes de la incertidumbre se reúnen en la tabla siguiente:

Componente	Estimación	Incertidumbre típica	Tipo de distribución	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
MRC	MRC	$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k}$	Normal	2	$2 \cdot \frac{U_{MRC}}{k}$
Repetibilidad	Media de lecturas	$u_{rep} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{n}}$	Normal	$\frac{1}{m}$	$\frac{S_{rep}}{m \cdot \sqrt{n}}$
Resolución	Escalón del analizador	$u_{res} = \frac{res}{\sqrt{3}}$	Rectangular	$\frac{1}{m}$	$\frac{res}{m \cdot \sqrt{3}}$
Linealidad	Ordenada en el origen	$u_b = \omega \cdot \frac{S_b}{\sqrt{N}}$	Normal	$\frac{1}{m}$	$\omega \cdot \frac{S_b}{m \cdot \sqrt{N}}$
	Pendiente de la recta	$u_m = \omega \cdot \frac{S_m}{\sqrt{N}}$	Normal	$\frac{(\bar{y} - b)}{m^2}$	$\omega \cdot \frac{S_m \cdot (\bar{y} - b)}{m^2 \cdot \sqrt{N}}$
e_x	-	-	-	-	$U(e_x)$

La incertidumbre de medida a lo largo de todo el rango de medida se estima estableciendo la relación existente entre la concentración y la incertidumbre de medida a esa concentración, mediante regresión lineal o no lineal dependiendo de la respuesta del analizador.

6. Conclusiones y recomendaciones

1. La matriz de datos obtenida desde la Red en el año 2004, cumple el grado de homogeneidad y exactitud necesario para su validación final conforme a las especificaciones de calidad que se señalan en las Directivas Europeas de Gestión de la Calidad del Aire Ambiente, las particulares del Real Decreto 1073/2002 y las propias del sistema de calidad implantado al amparo de la norma UNE EN ISO 17.025:2000.
2. El formato de presentación de datos se mantiene conforme a las especificaciones que se señalan en el RD 1073/2002.
3. Con respecto a la evaluación de la calidad del aire con respecto a los distintos contaminantes se han establecido dos bloques de datos, uno correspondiente al cumplimiento de los valores límite y otro con respecto al establecimiento de los umbrales superior e inferior de evaluación, para este último se entregan los resultados del tercer año de evaluación sin entrar en otro tipo de valoraciones, ya que el RD 1073/2002 no establece que debe hacerse con esta información más lejos de comunicarla a las Autoridades Comunitarias.
 - Para los óxidos de azufre la zona de Valladolid se encuentra por debajo del Valor Límite, VL, para los dos objetivos de calidad señalados en el RD 1073/2002.
 - Para el material particulado fracción Pm_{10} , en la zona de Valladolid las estaciones de Arco de Ladrillo 2, La Rubia, Vega Sicilia, Labradores 2, se sitúan en la zona por encima del valor límite. Para el segundo de los objetivos de calidad referido al valor medio anual, la estación de Arco de Ladrillo 2 se encuentra por encima del valor límite y el resto de la zona de Valladolid, se encuentra por debajo del Valor Límite.

A lo largo del primer semestre del año 2004, se han producido numerosas intrusiones de polvo procedente del Sahara. La persistencia en la aparición de fenómenos de transporte de material particulado a larga y media distancia ha interferido de forma clara en las medidas de esta fracción Pm_{10} , y por esta razón, se han aplicado las recomendaciones de las Autoridades del Ministerio de Medio Ambiente así como del grupo de trabajo de la Unión Europea (CAFÉ) en el sentido de que aunque se facilite la información de concentraciones como información accesible al público, se proceda posteriormente a una documentación exhaustiva de cada intrusión para eliminar los datos del cálculo a final de año de los diferentes parámetros estadísticos que afectan a la fracción PM_{10} .

De la misma manera a lo largo de 2004 se realizaron en Valladolid por el Instituto Carlos III (Laboratorio Nacional de Referencia) las campañas tendientes a la determinación para la red de Valladolid del denominado factor pertinente. Como es sabido hasta el 31 de diciembre de 2004 todos los valores de material particulado obtenidos en bruto deben de ser multiplicados por un factor de 1,2 para asemejarles a los datos que presuntamente se obtendrían de utilizar el método de referencia y evitar la pérdida de materiales por volatilización de la muestra analizada. A partir del 1 de enero de 2005 el factor a aplicar inicialmente es de 1,0 en tanto en cuanto no se reciba indicación en contrario, con fecha 14 de enero de 2005 se recibió por parte de la Red de Valladolid el documento oficial que señala que el factor pertinente a aplicar en nuestro caso será de 0,74.

Esta situación manejada de forma técnica implica determinar que aunque el factor pertinente establecido de forma legal era de 1,2, por comparación del nuevo factor calculado, los datos de calidad del aire referidos a PM₁₀ para 2004 periodo temporal en el que se desarrolla la campaña de intercomparación, han sido sobrevalorados en un factor de 0,46.

- Para el Dióxido de Nitrógeno, todas las estaciones de la red de Valladolid, se sitúan en la zona por debajo del valor límite para los dos objetivos de calidad referidos a este contaminante.
- Para el Ozono los datos siguen manteniendo un valor meramente informativo ya que se continua sin fijar valores para poder efectuar la correspondiente evaluación, no obstante, el Servicio de Medio Ambiente, emitió hasta un total de 18 avisos de alerta a la población a lo largo de la temporada de ozono, (1 de abril a 30 de septiembre) de estos avisos solo se generó una situación de correspondencia por superación del umbral de aviso a la población en quince ocasiones.
- Para el Monóxido de Carbono, la zona de Valladolid con respecto al objetivo de calidad del aire se encuentra por debajo del valor límite.
- Para el Benceno no se dispone de datos en este ciclo al haber sido dados de baja los instrumentos que se encontraban desplegados en la red de Valladolid, esperando que a partir de 2005 la incorporación de nuevo instrumental permita recuperar la medida de este contaminante atmosférico

Recomendaciones.

La RCCAVA debe iniciar en el segundo semestre de 2005, una dinámica de intercomparaciones con otros laboratorios con el mismo o similar alcance que le permitan obtener una interrelación más coherente con otros departamentos del estado destinados a la gestión de la calidad del aire.

La RCCAVA una vez obtenida la acreditación para la determinación de los contaminantes **SO₂**, **NO** y **NO₂** deberá continuar progresando hacia la acreditación total de todos los componentes determinados por el laboratorio.

Obligaciones de carácter legal

Aunque de la lectura de los anteriores párrafos pudiera desprenderse que los valores de material particulado PM₁₀ son mucho menores, la realidad que se impone es que las estaciones de Arco de Ladrillo 2 y Labradores 2 superan ampliamente los límites impuestos para el valor medio diario como protección de la salud humana.

Este hecho implica de acuerdo a lo establecido en el Art. 6.1 del RD 1073/2002, la obligatoriedad para en un plazo no superior al año en curso, se redacte un plan de acción que abarque a la zona de influencia de ambas estaciones, y que genere las sinergias necesarias para alcanzar con normalidad los valores límite antes de que concluya el año 2006. Este plan de acción deberá ser aprobado por el Ayuntamiento Pleno incorporando en el mismo tanto las acciones técnicas como los presupuestos económicos que se destinaran al plan y las acciones políticas que permitirán la ejecución normal de este, en el tiempo que en el mismo se establezca.

Reconocimiento de errores

La presente explotación de datos de la RCCAVA ha modificado los resultados correspondientes a Material particulado PM₁₀ y Ozono como consecuencia de la detección de errores en la explotación de las bases de datos correspondientes a estos dos contaminantes. Queremos desde la responsabilidad de la gestión de la calidad del aire en la ciudad pedir disculpas por las molestias que estos errores hayan podido causar en los usuarios de estos informes que con este documento quedan convenientemente aclarados. Queremos igualmente que dentro del sistema de calidad implantado en la RCCAVA se han instrumentado ya, los procedimientos necesarios y suficientes que eviten en años sucesivos incurrir de nuevo en el mismo error a la hora de acometer la correspondiente explotación de los datos anuales.