

ZAŠTITA ZRAKA, ŠIBENIK 2011

**MJERNA NESIGURNOST TIPNO
ODOBRENOG INSTRUMENTA U
LABORATORIJSKIM I TERENSKIM
UVJETIMA**

Predrag Hercog¹, Ivan Bešlić², Mario Bilić¹

¹EKONERG, Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb Hrvatska
²Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb Hrvatska

CILJ RADA

na primjeru pokazati kako se može izračunati mjernu nesigurnost automatskih analizatora za trajno praćenje koncentracija plinovitih onečišćujućih tvari u okolišnom zraku sukladno HRN EN 14212:2005 i to kod mjerenja u:

- u terenskim uvjetima, na GV satnog vremena usrednjavanja u svrhu potvrđivanja ciljane kakvoće podataka za godišnje izvješće i
- u laboratorijskim uvjetima, u bilo kojoj drugoj točki mjernog područja u svrhu među laboratorijskih usporedbi

ZAHTJEVI NORME 17025

5.4.6 Procjena mjerne nesigurnosti

5.4.6.1 Umjerni laboratorij ili ispitni laboratorij koji provodi svoja vlastita umjeravanja mora imati i mora primjenjivati postupak procjene mjerne nesigurnosti za sva umjeravanja i sve vrste umjeravanja.

5.4.6.2 Ispitni laboratoriji moraju imati postupke za procjenu mjerne nesigurnosti i moraju primjenjivati te postupke. U određenim slučajevima narav ispitne metode može spriječiti stroge, mjeriteljski i statistički valjane izračune mjerne nesigurnosti. U tim slučajevima laboratorij mora barem pokušati utvrditi sve sastavnice mjerne nesigurnosti i napraviti razumnu procjenu, osiguravajući pritom da oblik izvješćivanja rezultata ne daje pogrešan dojam o nesigurnosti. Razumna procjena mora se temeljiti na poznavanju radnih značajka metode i područja mjerenja te mora upotrebljavati, npr. prijašnja iskustva i validacijske podatke.

REGULATIVA

Pravilnik o praćenju kakvoće zraka

Članak 13.

U svrhu ocjenjivanja razine onečišćenosti utvrđuje se ciljana kakvoća podataka s obzirom na zahtijevanu točnost metode mjerenja, najmanji opseg podataka, nesigurnost metode mjerenja i modeliranja prema prilogu 8. ovog Pravilnika.

Ciljana kakvoća podataka

Prema: Pravilniku o praćenju kakvoće zraka PRILOG 8; Tablica 1	SO₂ / NO_x	Benzene	CO	PM10/PM2.5/ olovo	Ozon i pridruženi NO and NO₂
Stalna mjerenja:					
Mj. nesigurnost	15%	25%	15%	25%	15%
Minimalni obuhvat podataka	90%	90%	90%	90%	90% ljeta 75% zima
Min. vremenska pokrivenost					
Gradske pozadinske i prometne	-	35%	-	-	-
Industrijske	-	90%	-	-	-

ZAHTJEVI NORME 17025

5.9 Osiguravanje kvalitete rezultata ispitivanja i umjeravanja

5.9.1 Laboratorij mora imati postupke za kontrolu kvalitete koji služe za nadzor nad valjanošću poduzetih ispitivanja i umjeravanja. Dobiveni podaci moraju se zabilježiti tako da se mogu otkriti težnje, a gdje je to praktično moguće, za ocjenu rezultata moraju se primjenjivati statističke metode. Taj se nadzor mora planirati i ocjenjivati, a može uključivati, ali se ne mora na to ograničiti:

- a) redovitu uporabu certificiranih referentnih materijala i/ili unutrašnje kontrole kvalitete uporabom sekundarnih referentnih materijala
- b) sudjelovanje u programima međulaboratorijskih usporedaba ili ispitivanja sposobnosti

Opći protokol za među laboratorijske Usporedbe laboratorija za kakvoću zraka

Sukladno:

1. HRN EN ISO/IEC 17043; Ocjenjivanje sukladnosti - Opći zahtjevi za ispitivanje sposobnosti
2. AQUILA N 37 document; Protocol for intercomparison exercise.

Opći protokol za među laboratorijske Usporedbe laboratorija za kakvoću zraka

En-broj

En-broj će se koristiti za procjenu jeli razlika izmjerene vrijednosti pojedinog laboratorija i dodijeljene vrijednosti unutar proširene mjerne nesigurnosti laboratorija i proširene mjerne nesigurnosti dodijeljenje vrijednosti. **Za izračun En broja laboratoriji moraju izvjestiti mjernu nesigurnost za svaku danu koncentraciju.**

En-broj računat će se kao normizirana devijacija prema ISO Guide 43-1 po sljedećoj jednadžbi:

$$E_n = \frac{x_i - X}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}}$$

Gdje je 'xi' srednja vrijednost izvještenih rezultata laboratorija za danu koncentraciju, 'X' je dodjeljena vrijednost za danu koncentraciju, **Ux proširena mjerna nesigurnost izvještenog rezultata laboratorija** za danu vrijednost a **UX proširena mjerna nesigurnost dodjeljene vrijednosti** za danu koncentraciju.

Opći protokol za među laboratorijske Usporedbe laboratorija za kakvoću zraka

Carbon Monoxide						
<i>U žuto označena polja kopiraj rezultate laboratorija</i>						
Measurement results (ppm)						
Laboratory:						
Run	Half-hour-average concentrations				combined uncertainty of run average (u_c)	expanded uncertainty of run average (U) <small>(at 95% confidence level)</small>
c0	X	0,001			0,002	0,004 ppm
c1	X	14,489	14,486	14,492	0,174	0,348 ppm
c2	X	9,59	9,584	9,565	0,115	0,230 ppm
c3	X	7,38	7,38	7,38	0,088	0,177 ppm

NORMA HRN EN 14212:2005

The uncertainty of measurement shall be determined and reported every year during operation, e.g. yearly verification or evaluation of data of QA/QC measures. When doing this, as far as possible, the actual values of the performance characteristics obtained during the type approval test shall be used. The specifications of ENV 13005 and EN ISO 14956 shall be used.

11.2.3 Ambient air quality data reports

Ambient air data reports for sulphur dioxide should be prepared according to local, national or EU regulations (99/30/EC). The report shall contain at least the following information:

- a) reference to this document;
- b) percentage of data capture;
- c) air quality data presented in the report format;
- d) a statement on measurement uncertainty of the data reported.

NORMA HRN EN 14212:2005

Annex G (normative)

Calculation of uncertainty in field operation at the hourly limit value

G.1.1 Combined standard uncertainty

The **combined standard uncertainty**, u_c , in an hourly measurement at the hourly limit value during field operation of a measurement system shall be calculated using the following equation:

$$u_c = \sqrt{u_{r,z}^2 + (u_{r,l,v} \text{ or } u_{r,f})^2 + u_l^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{gr}^2 + u_v^2 + u_{H2O,act}^2 + (u_{int,act,pos} \text{ or } u_{int,act,neg})^2 + u_{uv}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,v}^2 + u_{cg}^2} \quad (G.1)$$

NORMA HRN EN 14212:2005

G.1.2 Standard uncertainties

The standard uncertainties shall be calculated with the equations given in Annex F, using the relevant values of the performance characteristics, the values of the site-specific conditions related to physical and chemical influences, the value of the site-specific conditions related to operational parameters and the actual values of test gas concentrations during the type approval test.

where

$u_{r,z}$	standard uncertainty for repeatability at zero (nmol/mol);
$u_{r,lv}$	standard uncertainty for repeatability at the hourly limit value (nmol/mol). The highest value of $u_{r,lv}$ and $u_{r,z}$ shall be taken in the uncertainty calculation;
u_l	standard uncertainty of fit at the hourly limit value (nmol/mol);
u_{gp}	standard uncertainty for sample gas pressure variation (nmol/mol);
u_{gt}	standard uncertainty for sample gas temperature variation (nmol/mol);
u_{st}	standard uncertainty for sample gas temperature variation (nmol/mol);
u_v	standard uncertainty for electronic range variation (nmol/mol);
$u_{H_2O,act}$	standard uncertainty for the presence of water vapour (nmol/mol);
$u_{int,act,pos}$	standard uncertainty for interferents (except water vapour) with positive impact (nmol/mol). The highest value of $u_{int,act,pos}$ and $u_{int,act,neg}$ shall be taken in the uncertainty calculation;
$u_{int,act,neg}$	standard uncertainty for interferents (except water vapour) with negative impact (nmol/mol). The highest value of $u_{int,act,pos}$ and $u_{int,act,neg}$ shall be taken in the uncertainty calculation;
u_{av}	standard uncertainty for averaging (nmol/mol);
u_{Dsc}	standard uncertainty for difference sample/calibration port (nmol/mol);
$u_{r,f}$	standard uncertainty for reproducibility under field conditions (nmol/mol). The highest value of $u_{r,lv}$ and $u_{r,z}$ shall be taken in the uncertainty calculation;
$u_{d,l,z}$	standard uncertainty for long-term drift at zero (nmol/mol);
$u_{d,l,lv}$	standard uncertainty for long-term drift at level of the hourly limit value (nmol/mol);
u_{cg}	standard uncertainty for calibration gas (nmol/mol).

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03		
2	(u _{r,lv})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	RULU-02-03		
3a	(u _l)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02		
4	(u _{gp})	utjecaja varijabilnosti tlaka uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	0,0854	0,007
5	(u _{gt})	utjecaja varijabilnosti temperature uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,792	0,627
6	(u _{st})	utjecaja varijabilnosti temperature okolnog zraka	Tip. odobrenje Tablica 37	2,64	6,970
7	(u _v)	utjecaja varijabilnosti napona el. struje	Tip. odobrenje Tablica 37	0,201	0,040
8a	(u _{H2O})	prisutnosti vodene pare na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,0539	0,291
8b,c,d,e,f	(u _{int})	Interferirajućih tvari (pozitivna int. – negativna int.)	Tip. odobrenje Tablica 37	2,461	6,057
9	(u _{av})	efekta usrednjavanja	Tip. odobrenje Tablica 37	3,267	10,673
10	(u _{r,f})	*reproducibilnost pod terenskim uvjetima	Tip. odobrenje Tablica 37	5,527	30,548
11	(u _{d,l,z})	dugotrajnog pomaka na zero plinu	Tip. odobrenje Tablica 37	0,081	0,007
12	(u _{d,l,lv})	dugotrajnog pomaka na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	0,061	0,004
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01		
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					
Složena mjerna nesigurnost na 1 h GV $u_{GV} = \sqrt{u^2}$			(nmol/mol)		
Proširena mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV} = u \cdot k$ (k=2)			(nmol/mol)		
Relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV,rel} = (U_{GV}/350) \cdot 100$			(%)		
Regulatorno tražena relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV			(%)		15

Izračun mjerne nesigurnosti u terenskim uvjetima

9.2.2 Analyser for a monitoring station or task

An expanded uncertainty calculation for the type approved analyser shall be made according to EN ISO 14956 in combination with the specific circumstances at the monitoring station or site. For the specific concepts of uncertainty calculations, reference is made to ENV 13005 and to Council Directive 99/30/EC. The site-specific circumstances, which shall be evaluated, are given in Table 6.

Izračun mjerne nesigurnosti u terenskim uvjetima

REFERENTNI DOKUMENTI

- **HRN EN 14212 -Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracije sumporova dioksida u vanjskom zraku ultraljubičastom fluorescencijom.**
- **ENV 13005- Guide to the expresion of uncartainty in measurment**
- **EN ISO 14956:2002 -Air quality. Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty**
- **Tipsko odobrenje za Horiba Ambient SO2 monitor APSA – 370 - TUEV TUEV Bericht 936/21204643/D**

Sastavnice mjerne nesigurnosti

Standardne mjerne nesigurnosti koje se uključuju u kalkulaciju kao sastavnice proširene mjerne nesigurnosti dolaze iz:

- **podataka prikupljenih testovima na instrumentima u laboratoriju i na postaji**
- **podataka iz "tipskog odobrenja" za Horiba APSA 370**
- **podataka o umjeravanju**

$$u_c = \sqrt{(u_{r,z})^2 + (u_{r,lv})^2 + (u_{r,f})^2 + (u_l)^2 + (u_{gp})^2 + (u_{gt})^2 + (u_{st})^2 + (u_v)^2 + (u_{H_2O})^2 + (u_{int})^2 + (u_{av})^2 + (u_{Dsc})^2 + (u_{d,l,z}) + (u_{d,l,lv}) + (u_{cg})}$$

$$U_c = k \times u_c \quad (k=2)$$

$$U_{c,rel} = (U_c/hlv) \times 100$$

Sastavnice mjerne nesigurnosti

podataka prikupljenih testovima na instrumentima u laboratoriju i na postaji

Tablica ocjene testova radnih karakteristika					
Br. testa iz Tablice 1 iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Naziv testa	Rezultat testa	Granice prihvatljivosti	Ocjena
1	sr,z	ponovljivost na zero plinu	0,054	sd < 1,0 ppb	zadovoljava
2	sr,lv	ponovljivost nagrađnoj vrijednosti za 1 h GV	0,375	d.d. < 3,0 ppb	zadovoljava
3b	xl	lack of fit test za točke različite od 0	1,44	< 4% mjerene vr. u bilo kojoj točki	zadovoljava
3a	xl,z	lack of fit test za 0	-0,57	< 5,0 ppb za nul plin	zadovoljava
13	Ds,z	kratkotrajni odmak na nultom plinu	0,11	< 2,0 ppb kroz 12 sati	zadovoljava
14	Ds,s	kratkotrajni odmak span plinu	-0,23	< 6,0 ppb kroz 12 sati	zadovoljava

Sastavnice mjerne nesigurnosti

3.2 Mjerna nesigurnost umjeravanja po točkama

Tablica 2. (iz certifikata o umjeravanju)

Generirana koncentracija plina (ppb)	Proširena mjerna nesigurnost Uxi (ppb)
0	1,0
75	1,87
133	3,12
299	6,69
356	7,91

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03		
2	(u _{r,lv})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	RULU-02-03		
3a	(u _l)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02		
4	(u _{gp})	utjecaja varijabilnosti tlaka uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	0,0854	0,007
5	(u _{gt})	utjecaja varijabilnosti temperature uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,792	0,627
6	(u _{st})	utjecaja varijabilnosti temperature okolnog zraka	Tip. odobrenje Tablica 37	2,64	6,970
7	(u _v)	utjecaja varijabilnosti napona el. struje	Tip. odobrenje Tablica 37	0,201	0,040
8a	(u _{H2O})	prisutnosti vodene pare na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,0539	0,291
8b,c,d,e,f	(u _{int})	Interferirajućih tvari (pozitivna int. – negativna int.)	Tip. odobrenje Tablica 37	2,461	6,057
9	(u _{av})	efekta usrednjavanja	Tip. odobrenje Tablica 37	3,267	10,673
10	(u _{r,f})	*reproducibilnost pod terenskim uvjetima	Tip. odobrenje Tablica 37	5,527	30,548
11	(u _{d,l,z})	dugotrajnog pomaka na zero plinu	Tip. odobrenje Tablica 37	0,081	0,007
12	(u _{d,l,lv})	dugotrajnog pomaka na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	0,061	0,004
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01		
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					
Složena mjerna nesigurnost na 1 h GV $u_{GV} = \sqrt{u^2}$			(nmol/mol)		
Proširena mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV} = u \cdot k$ (k=2)			(nmol/mol)		
Relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV,rel} = (U_{GV}/350) \cdot 100$			(%)		
Regulatorno tražena relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV			(%)		15

Mjerna nesigurnost na razini HLV za APSA 370 SB1 za 2010.

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
2	(u _{r,lv})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	RULU-02-03	0,1	
3a	(u _l)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02	1,09	1,1881
4	(u _{gp})	utjecaja varijabilnosti tlaka uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	0,0854	0,007
5	(u _{gt})	utjecaja varijabilnosti temperature uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,792	0,627
6	(u _{st})	utjecaja varijabilnosti temperature okolnog zraka	Tip. odobrenje Tablica 37	2,64	6,97
7	(u _v)	utjecaja varijabilnosti napona el. struje	Tip. odobrenje Tablica 37	0,201	0,04
8a	(u _{H2O})	prisutnosti vodene pare na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,0539	0,291
8b,c,d,e,f	(u _{int})	Interferirajućih tvari (pozitivna int. – negativna int.)	Tip. odobrenje Tablica 37	2,461	6,057
9	(u _{av})	efekta usrednjavanja	Tip. odobrenje Tablica 37	3,267	10,673
10	(u _{r,f})	*reproducibilnost pod terenskim uvjetima	Tip. odobrenje Tablica 37	5,527	30,548
11	(u _{d,l,z})	dugotrajnog pomaka na zero plinu	Tip. odobrenje Tablica 37	0,081	0,007
12	(u _{d,l,lv})	dugotrajnog pomaka na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	0,061	0,004
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01	1,61	2,5921
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					59,00
Složena mjerna nesigurnost na 1 h GV $u_{GV} = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					7,68
Proširena mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV} = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					15,36
Relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV,rel} = (U_{GV}/131) \cdot 100$ (%)					11,73
Regulatorno tražena relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV (%)					15
* uzeta reproducibilnost pod terenskim uvjetima tipnog odobrenja jer je višja od ponovljivosti					

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

REFERENTNI DOKUMENTI

- **HRN EN 14212 -Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za mjerenje koncentracije sumporova dioksida u vanjskom zraku ultraljubičastom fluorescencijom.**
- **ENV 13005- Guide to the expresion of uncartainity in measurment**
- **EN ISO 14956:2002 -Air quality. Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty**
- **Tipsko odobrenje za Horiba Ambient SO2 monitor APSA – 370 - TUEV TUEV Bericht 936/21204643/D**

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Izbacimo sastavnice koje se mogu zanemariti zbog laboratorijskih uvjeta:

- kontrolirana temperatura i vlaga**
- napajanje preko UPS**
- CRM plinovi u dušiku GC kvalitete**
- validirani zero air generator**

Mjerna nesigurnost na razini HLV za APSA 370 SB1 lab. uvjeti

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
2	(u _{r,lv})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	RULU-02-03	0,1	0,0100
3a	(u _i)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02	1,09	1,1881
4	(u _{gp})	utjecaja varijabilnosti tlaka uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	0,0854	
5	(u _{gt})	utjecaja varijabilnosti temperature uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,792	
6	(u _{st})	utjecaja varijabilnosti temperature okolnog zraka	Tip. odobrenje Tablica 37	2,64	
7	(u _v)	utjecaja varijabilnosti napona el. struje	Tip. odobrenje Tablica 37	0,201	
8a	(u _{H2O})	prisutnosti vodene pare na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	-0,0539	
8b,c,d,e,f	(u _{int})	Interferirajućih tvari (pozitivna int. – negativna int.)	Tip. odobrenje Tablica 37	2,461	
9	(u _{av})	efekta usrednjavanja	Tip. odobrenje Tablica 37	3,267	
10	(u _{r,f})	*reproducibilnost pod terenskim uvjetima	Tip. odobrenje Tablica 37	5,527	
11	(u _{d,l,z})	dugotrajnog pomaka na zero plinu	Tip. odobrenje Tablica 37	0,081	
12	(u _{d,l,lv})	dugotrajnog pomaka na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	Tip. odobrenje Tablica 37	0,061	
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01	1,61	2,5921
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					3,79
Složena mjerna nesigurnost na 1 h GV $u_{GV} = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					1,95
Proširena mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV} = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					3,89
Relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV $U_{GV,rel} = (U_{GV}/131) \cdot 100$ (%)					2,97
Regulatorno tražena relativna mjerna nesigurnost na 1 h GV (%)					15

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Preračunamo sastavnice koje dolaze od ponovljivosti i kalibracijskog plina na dane koncentracije

$$u_{(x)} = (u_{hlv}/131) * x$$

Npr.

2	$(u_{r,lv})$	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 1 h GV	RULU-02-03	0,1	0,0100	$(0,1/131) * 129 =$	0,098473
---	--------------	---	------------	-----	--------	---------------------	----------

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Mjerna nesigurnost na razini 129 za APSA 370 SB1 za 2010.

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
2	(u _{r,lv})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 129 nmol/mol	RULU-02-03	0,1	0,0100
3a	(u _l)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02	1,09	1,1881
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01	1,29	1,6641
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					2,86
Složena mjerna nesigurnost na 129 nmol/mol $u = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					1,69
Proširena mjerna nesigurnost na 129 nmol/mol $U = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					3,38
Relativna mjerna nesigurnost na 129 nmol/mol $U_{rel} = (U_{GV}/129) \cdot 100$ (%)					2,62
Uvjet za kalibraciju boca $U_{xi}(129) < 2 \sigma_p$ (7,56 nmol/mol)					DA
En broj					0,1

* ili u ponovljivosti na danju koncentraciji tijekom testa

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Primjer mjernih nesigurnosti Referentnih laboratorija država članica EU na sličnoj koncentraciji na PT ICE 2009.

parameter: SO ₂		all units are nmol/mol							
run: 1		x*: 134.3				s*: 2.9			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
xi,1	144.39	133.76	134.80	132.18	132.62	139.58	133.00	130.49	138.96
xi,2	143.28	133.73	134.89	131.97	132.69	139.38	132.80	130.66	138.82
xi,3	143.66	133.67	134.96	132.18	132.55	139.62	132.80	130.67	138.88
xi	143.78	133.72	134.88	132.11	132.62	139.53	132.87	130.61	138.89
si	0.56	0.05	0.08	0.12	0.07	0.13	0.12	0.10	0.07
u(xi)	2.51	3.63	0.80	2.15	1.70	2.29	1.85	1.11	3.32
U(xi)	5.03	7.27	1.60	4.30	3.39	4.58	3.70	2.22	6.51

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Mjerna nesigurnost na razini 52 za APSA 370 SB1 za 2010.

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
2	(u _{r,lv})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 52 nmol/mol	RULU-02-03	0,04	0,0016
3a	(u _l)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02	1,09	1,1881
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01	0,64	0,4096
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					1,60
Složena mjerna nesigurnost na 52 nmol/mol $u = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					1,26
Proširena mjerna nesigurnost na 52 nmol/mol $U = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					2,53
Relativna mjerna nesigurnost na 52 nmol/mol $U_{rel} = (U_{GV}/52) \cdot 100$ (%)					4,86
Uvjet za kalibraciju boca $U_{xi}(129) < 2 \sigma_p$ (4,24 nmol/mol)					DA
En broj					-0,1

* ili u ponovljivosti na danju koncentraciji tijekom testa

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Primjer mjernih nesigurnosti Referentnih laboratorija država članica EU na sličnoj koncentraciji na PT ICE 2009.

parameter: SO ₂		all units are nmol/mol							
run: 2		x*: 48.0				s*: 1.6			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
xi,1	51.29	47.20	47.92	46.99	47.08	49.77	48.20	45.39	49.34
xi,2	51.24	47.09	47.91	46.96	47.01	49.45	47.90	45.28	49.45
xi,3	51.12	47.05	47.97	46.94	47.01	49.61	48.00	45.16	49.27
xi	51.22	47.11	47.93	46.96	47.03	49.61	48.03	45.28	49.35
si	0.09	0.08	0.03	0.03	0.04	0.16	0.15	0.12	0.09
u(xi)	0.89	1.38	0.36	0.90	0.93	0.96	0.75	0.39	1.51
U(xi)	1.79	2.76	0.72	1.80	1.85	1.91	1.50	0.78	2.95

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Mjerna nesigurnost na razini 30 za APSA 370 SB1 za 2010.

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
2	(u _{r,l_v})	*ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 30 nmol/mol	RULU-02-03	0,02	0,0004
3a	(u _l)	Lack of fit test za 1 h GV	RULU-02-02	1,09	1,1881
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 1 h GV	RULU-02-01	0,37	0,1369
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					1,33
Složena mjerna nesigurnost na 30 nmol/mol $u = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					1,15
Proširena mjerna nesigurnost na 30 nmol/mol $U = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					2,30
Relativna mjerna nesigurnost na 30 nmol/mol $U_{rel} = (U_{GV}/30) \cdot 100$ (%)					7,68
Uvjet za kalibraciju boca $U_{xi}(129) < 2 \sigma_p$ (3,29 nmol/mol)					DA
En broj					0,5

* ili u ponovljivosti na danj koncentraciji tijekom testa

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Mjerna nesigurnost za zero plin ovisit će o specifikaciji instrumenta i mjernoj nesigurnosti kal. plina te o sd pojedinog instrumenta na zero plinu

AQUILA je iz empirijskih razloga donju granicu detekcije za ovu metodu postavila na 1 ppb (nmol/mol)

Većina instrumenata je deklarirana bolje od toga

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Mjerna nesigurnost za zero plin u našem slučaju (iz certifikata o umjeravanju):

Generirana koncentracija plina (ppb)	Proširena mjerna nesigurnost U_{xi} (ppb)
0	1,0

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Mjerna nesigurnost za zero plin za APSA 370 SB1 za 2010.

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
3a	(u _l)	Lack of fit test za 0	RULU-02-02	-0,57	0,3249
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 0	RULU-02-01	0,5	0,2500
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					0,58
Složena mjerna nesigurnost na 0 nmol/mol $u = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					0,76
Proširena mjerna nesigurnost na 0 nmol/mol $U = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					1,52
Uvjet za kalibraciju boca $U_{xi}(0) < 2 \sigma_p$ (2,00 nmol/mol)					DA
En broj					-0,3

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

ili

Mjerna nesigurnost za zero plin za APSA 370 SB1 za 2010.

Br. testa iz EN 14212	Oznaka iz EN 14212	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz	u (p) (nmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	RULU-02-03	0,010	0,0001
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 0	RULU-02-01	0,5	0,2500
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					0,25
Složena mjerna nesigurnost na 30 nmol/mol $u = \sqrt{u^2}$ (nmol/mol)					0,50
Proširena mjerna nesigurnost na 30 nmol/mol $U = u \cdot k$ (k=2) (nmol/mol)					1,00
Uvjet za kalibraciju boca $U_{xi}(0) < 2 \sigma_p$					DA
En broj					-0,4

Izračun mjerne nesigurnosti u laboratorijskim uvjetima

Primjer mjernih nesigurnosti Referentnih laboratorija država članica EU na zero plinu koncentraciji na PT ICE 2009.

parameter: SO ₂					all units are nmol/mol				
run: 0					x*: 0.0		s*: 0.2		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
xi,1	0.50	-0.44	0.08	-0.03	0.19	0.10	0.00	0.00	-0.30
u(xi)	0.54	0.46	0.22	0.20	0.50	0.54	0.00	0.00	1.00
U(xi)	1.08	0.92	0.44	0.40	1.00	1.08	0.00	0.00	1.96

ZAKLJUČAK

Rezultati ukazuju na ogromnu razliku u mjernoj nesigurnosti zavisno od uvjeta mjerenja.

Stoga kod izvještavanja treba dobro procijeniti koje su relevantne sastavnice mjerne nesigurnosti za dane uvjete.

ILI

“TRIPUT MJERI JEDANPUT REŽI”

HVALA NA PAŽNJI

