

# Primjer ispitivanja sposobnosti laboratorija za kakvoću zraka među laboratorijskom usporedbom

Predrag Hercog, Mario Bilić

EKONERG, Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Zagreb Hrvatska

**EKONERG** Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o.

L A B O R A T O R I J Z A Z R A K

[www.ekonerg-laboratorij.com](http://www.ekonerg-laboratorij.com)



## Cilj rada

U postupcima akreditacije ispitnih laboratorija na području kakvoće zraka u Hrvatskoj uočen je značajan problem nedostatka ispitivanja sposobnosti laboratorija na ovom području.

Kao odgovor na ovaj problem Hrvatska akreditacijska agencija (HAA) je potaknula provođenje prve među laboratorijske usporedbe (MLABU) hrvatskih laboratorija za kakvoću zraka koje je organizirao i proveo Ekonerg.

Cilj rada je pokazati sposobnost laboratorija za kakvoću zraka u Hrvatskoj, te olakšati obaveze istih u ispunjavanju zahtjeva norme ISO 17025.

# 1. Općenito

## 1.1 Uvod i svrha

Organizacija ispitivanje sposobnosti laboratorija za kakvoću zraka među laboratorijskom usporedbom (MLABU) nastavak je djelatnosti Hrvatske akreditacijske agencije (HAA) i Ekonegovog Laboratorija za zrak (Ekoneg) na ovom području, započetog sudjelovanjem u projektu Europske komisije IPA 2008 „Quality Infrastructure in the Western Balkans and Turkey“ u dijelu 2 - Proficiency Testing.

Nakon uspješnog sudjelovanja u ovom projektu HAA je odlučila u suradnji sa Ekonegom organizirati redovne MLABU za laboratorije za kakvoću zraka u Hrvatskoj.

# 1. Općenito

## 1.1 Uvod i namjena

Osnovna svrha ovih nastojanja jest osigurati kvalitetne MLABU za hrvatske laboratorije te im na taj način olakšati i pojeftiniti:

- Ispunjavanje zahtjeva točke 5.9 HRN EN ISO/IEC 17025
- Provjeru sposobnosti radi poboljšanja kvalitete laboratorija
- Poboljšanje pozicije laboratorija na tržištu

# 1. Općenito

## 1.2 Organizatori i sudionici

- Hrvatska Akreditacijska Agencija - idejni pokretač,
- Ekoneg - organizator i izvođač (PT provider), sudionik

## Pravo sudjelovanja

- Svi laboratoriji za praćenje kakvoće zraka u RH

# 1. Općenito

## 1.2 Organizatori i sudionici

Laboratorij	sudjeluju za CO	sudjeluju za SO <sub>2</sub>
<b>Dvokut ECRO,</b> Trnjanska 37, Zagreb	ne	da
<b>Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada</b> Ksaverska cesta 1, Zagreb	da	da
<b>Zavod za javno zdravstvo istarske županije</b> Odjel za zaštitu i unapređenje okoliša / Laboratorij za zrak Nazorova 23, Pula	ne	da
<b>Zavod za javno zdravstvo Andrija Štampar</b> Odjel za životni i radni okoliš / Laboratorij za analize zraka i ostalih mikroklimatskih uvjeta Mirogojska 14, Zagreb	da	ne
<b>Ekoneg d.o.o. Laboratorij za zrak</b> Koranska 5, Zagreb	da	da

# 1. Općenito

## 1.3 Lokacija

- Ekologov Laboratorij za zrak, Zagreb; Koranska 5.



## 2. Referentni dokumenti

### 2.1 Općenito

MLABU je izveden u skladnosti sa **Protokolom za među laboratorijske usporedbe laboratorija za kakvoću zraka MLABU CO, SO<sub>2</sub>; 2010.** te dolje navedenim normama i smjernicama ali je prvenstveno deriviran iz dokumenta **AQUILA - N37** Protocol for intercomparison exercise usvojenom od strane AQUILA u prosincu 2008. godine kao protokola dizajniranog isključivo za provođenje MLABU laboratorija za kakvoću zraka u kojima je davatelj usluga Europski referentni laboratorij za kakvoću zraka (ERLAP). Po ovom protokolu provode se PT i izrađuju izvješća za referentne laboratorije zemalja članica EU.

## 2. Referentni dokumenti

### 2.2 Norme i smjernice

- ISO/IEC 17043 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing
- ILAC G 13 Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Scheme
- ISO 13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO, Geneva, Switzerland.
- ISO/IEC Guide 43-1:1997, Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes, ISO, Geneva, Switzerland.

## 2. Referentni dokumenti

- CEN norme (2005), za referentne metode za mjerenje plinova u zraku

### 2.2 AQUILA i ERLAP dokumenti (ili zašto izmišljati toplu vodu)

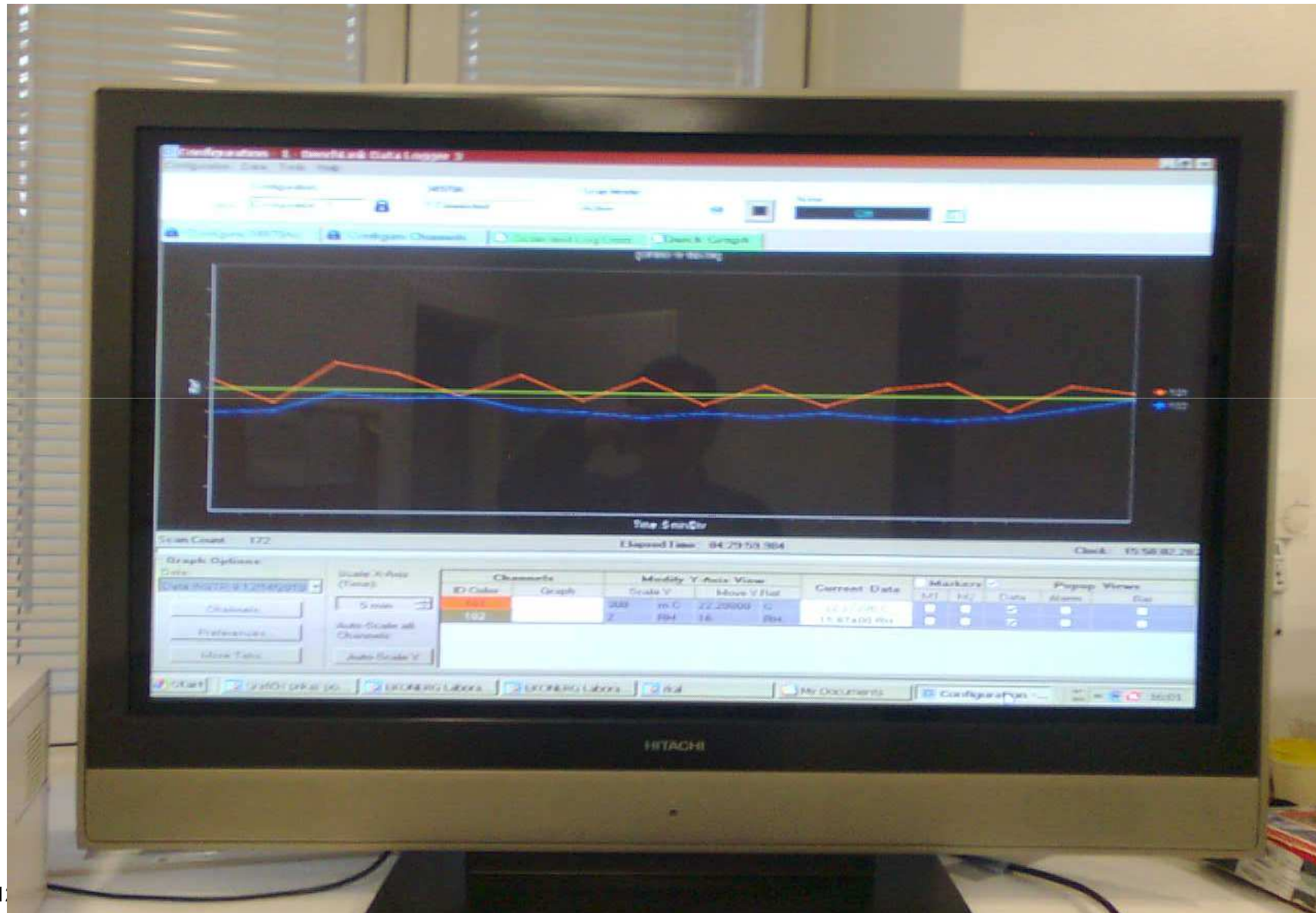
- AQUILA N 37 document Protocol for intercomparison exercise. AQUILA, December 2008. **(po ovom dokumentu rade se interkomparacije referentnih laboratorija zemalja članica EU u organizaciji ERLAP-u i WHO!!)**
- The evaluation of the Intercomparison Exercise for SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub>. JRC-IES, WHO CC, April 2008.

## 3. MLABU protokol

### 3.1 Materijali i metode

- Referentne metode
- Automatski uređaji za praćenje kakvoće zraka
- Laboratorij sa kontroliranim i praćenim mikroklimatskim uvjetima
- Standardni 19" ormari za smještaj instrumenata
- Validirani razdjelnik za 12 instrumenata
- Certificirani referentni materijali (ppm koncentracije)

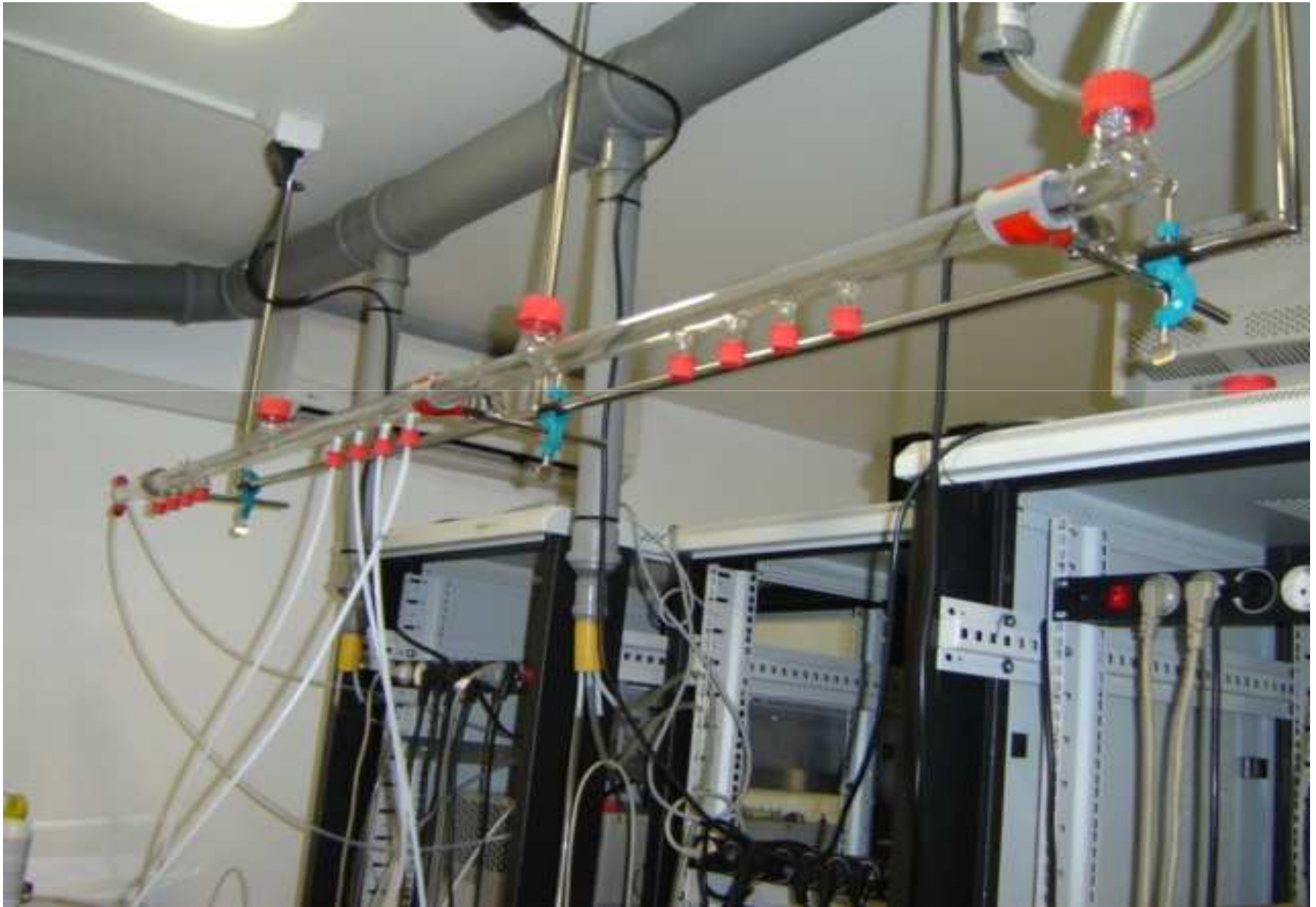
### 3. MLABU protokol



### 3. MLABU protokol



### 3. MLABU protokol



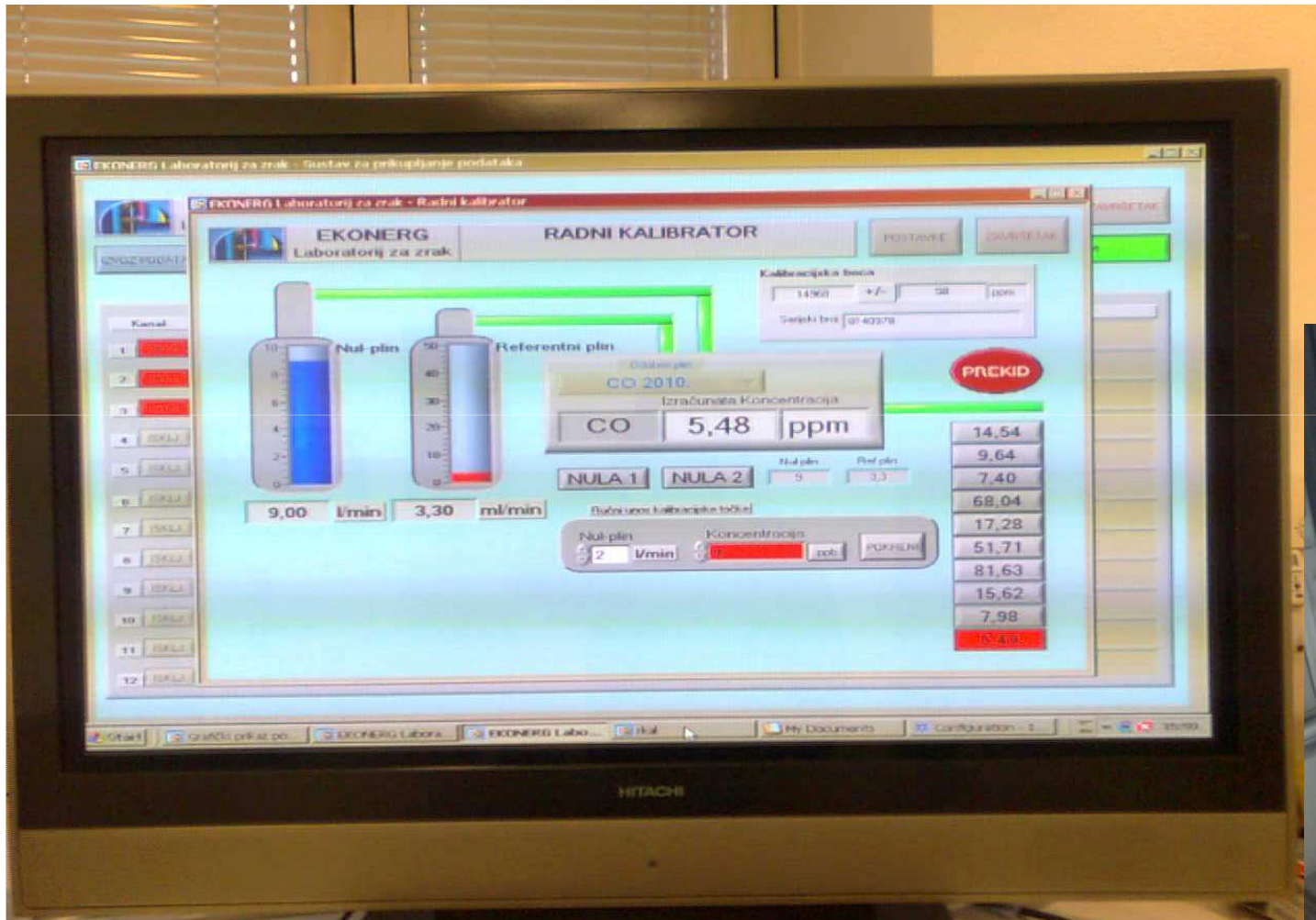
## 3. MLABU protokol

### 3.2 Generacija plinova

- Dinamička dilucija sljedivih CRM plinova pomoću umjerenog dilutora i generatora zero zraka (ISO 6145 – 7)
- Distribucija preko validiranog staklenog (bor silikat) razdjelnika

Referentni material / oprema	Funkcija	Mjerna sljedivost
SO2 in N2 (102,35 ppm)	CRM	Certificate No. 47/10 Linde Praha, akreditirani laboratorij
CO in N2 (14968 ppm)	CRM	Certificate No. 44/10 Linde Praha, akreditirani laboratorij
Horiba dilucijska jedinica	referentna dilucijska jedinica	Calibration certificate No. 6013-KL-M0067-10 No. 6013-KL-M0068-10 ČMI Brno, akreditirani laboratorij
Jun air, Aircut, + silica gel, molekularno sito, aktivni ugljen u cilindrima	generator zero zraka	Validirani pomoću referentnih instrumenata Ekonerga
Staklena cijev sa 12 standardnih ulaza za uzorkovanje	razdjelnik za uzorkovanje	Validirani pomoću referentnih instrumenata Ekonerga

### 3. MLABU protokol



## 3. MLABU protokol

### 3.3 Homogenost uzorka

- Napravljen test homogenosti uzorka na tri mjesta (početak, sredina kraj), dva plina i 4 koncentracije
- Najveća relativna standardna devijacija mjerenja na svim koncentracijama uzima se kao standardna relativna mjerna nesigurnost zbog homogenosti uzorka.
- Mjerna nesigurnost zbog homogenosti uzorka dodaje se mj. nesigurnosti dodijeljene vrijednosti (assigned value)

# 3. MLABU protokol

## 3.3 Homogenost uzorka

Test homogenosti uzorka u razdjelniku (Horiba, APSA Lab ref.)																							
Time	r SO2 (12)	Time	r SO2 (1)	Time	r SO2 (7)	Time	r SO2 (7)	Time	r SO2 (12)	Time	r SO2 (1)	Time	r SO2 (12)	Time	r SO2 (7)	Time	r SO2 (1)	Time	r SO2 (7)	Time	r SO2 (12)		
	ppb 339		ppb 339		ppb 339		ppb 188		ppb 188		ppb 188		ppb 94,6		ppb 94,6		ppb 94,6		ppb 0		ppb 0		
10:38	331,4	13:10	333,2			8:52	188,4	9:46	188,4	10:58	188,3	12:04	94,55	13:16	94,72	14:10	94,99	6:48	0,125	7:42	0,075	8:36	0,1375
10:40	331,3	13:12	333,6	14:20	331,6	8:54	188,9	9:48	187,9	11:00	188,9	12:06	94,83	13:18	94,99	14:12	95,27	6:50	0,1792	7:44	0,1375	8:38	0,2
10:42	333,1	13:14	333,6	14:22	332,1	8:56	188,3	9:50	188,3	11:02	188,6	12:08	94,53	13:20	94,42	14:14	94,97	6:52	0,1125	7:46	0,0792	8:40	0,1958
10:44	332,4	13:16	333,2	14:24	332,6	8:58	188,2	9:52	188,1	11:04	188	12:10	94,69	13:22	94,6	14:16	94,57	6:54	0,1458	7:48	0,3	8:42	0,1667
10:46	332,5	13:18	332,9	14:26	332,6	9:00	188,1	9:54	187,8	11:06	189	12:12	94,76	13:24	94,5	14:18	94,8	6:56	0	7:50	0,1333	8:44	0,15
10:48	333,4	13:20	332	14:28	331,9	9:02	188,3	9:56	187,5	11:08	187,5	12:14	94,37	13:26	94,37	14:20	94,5	6:58	0,0667	7:52	0,2	8:46	0,0292
10:50	333,3	13:22	332,5	14:30	332,4	9:04	188,7	9:58	188,2	11:10	187,3	12:16	94,51	13:28	94,72	14:22	94,85	7:00	0,1	7:54	0,025	8:48	0,1292
10:52	333,5	13:24	332,4	14:32	330,9	9:06	188,3	10:00	188,4	11:12	187,8	12:18	94,76	13:30	94,67	14:24	94,97	7:02	0,125	7:56	0,1167	8:50	0,1083
10:54	333,2	13:26	332,3	14:34	331,7	9:08	188	10:02	188,5	11:14	188,3	12:20	94,51	13:32	94,45	14:26	94,86	7:04	0,0417	7:58	0,2292	8:52	0,1667
10:56	334	13:28	332,4	14:36	331,7	9:10	188,5	10:04	188,1	11:16	188,9	12:22	93,95	13:34	94,7	14:28	94,87	7:06	0,1917	8:00	0,1625	8:54	0,125
10:58	333,3	13:30	332,2	14:38	332,1	9:12	188,7	10:06	188,4	11:18	189,2	12:24	94,35	13:36	94,8	14:30	95,19	7:08	0,0875	8:02	0,25	8:56	0,1958
11:00	333,7	13:32	332,5	14:40	332,2	9:14	188,8	10:08	187,8	11:20	188,9	12:26	94,48	13:38	94,29	14:32	96	7:10	0,2083	8:04	0,1667	8:58	0,1458
11:02	333,7	13:34	331,6	14:42	332,9	9:16	188,8	10:10	187,4	11:22	189,4	12:28	94,59	13:40	95,04	14:34	96,45	7:12	0,1333	8:06	0,2458	9:00	0,1792
11:04	334,2	13:36	331,3	14:44	334	9:18	188,7	10:12	187,9	11:24	189,2	12:30	94,79	13:42	95,18	14:36	96,34	7:14	0,1417	8:08	0,0917	9:02	0,1125
11:06	334,2	13:38	331,6	14:46	333,9	9:20	188,2	10:14	187,6	11:26	189,1	12:32	94,62	13:44	94,68	14:38	96,29	7:16	0,1583	8:10	0,1667	9:04	0,1958
11:08	333,6	13:40	331,4	14:48	332,9	9:22	188,6	10:16	188,6	11:28	188,6	12:34	94,67	13:46	94,17	14:40	95,93	7:18	0,1417	8:12	0,0917	9:06	0,0083
11:10	333,1	13:42	331,3	14:50	333,8	9:24	188,2	10:18	188,9	11:30	189	12:36	94,76	13:48	94,58	14:42	96	7:20	0,0292	8:14	0,15	9:08	0,1667
11:12	332,8	13:44	332,4	14:52	331,7	9:26	188,4	10:20	188,6	11:32	188,8	12:38	94,95	13:50	94,59	14:44	96,16	7:22	-0,0042	8:16	0,2125	9:10	0,1583
11:14	332,5	13:46	332	14:54	332,1	9:28	188,2	10:22	187,9	11:34	188,9	12:40	94,7	13:52	94,53	14:46	95,41	7:24	0,125	8:18	0,1708	9:12	0,1375
11:16	332,5	13:48	332,3	14:56	331,4	9:30	187,9	10:24	187,9	11:36	189	12:42	94,75	13:54	94,52	14:48	95,49	7:26	0,2417	8:20	0,1458	9:14	0,1667
11:18	332,2	13:50	332	14:58	332,3	9:32	187,9	10:26	188,9	11:38	188,8	12:44	95,26	13:56	94,97	14:50	95,86	7:28	0,0958	8:22	0,075	9:16	0,2
11:20	332,7	13:52	332,3	15:00	332	9:34	187,2	10:28	188,7	11:40	188,6	12:46	94,93	13:58	94,68	14:52	95,54	7:30	0,1375	8:24	0,0958	9:18	0,1042
11:22	332,7	13:54	332	15:02	332,2	9:36	187,7	10:30	188,9	11:42	188,5	12:48	94,7	14:00	94,55	14:54	95,61	7:32	0,1375	8:26	0,1542	9:20	0,0875
11:24	331,9	13:56	332,4	15:04	332,1	9:38	188,4	10:32	188,9	11:44	189	12:50	94,4	14:02	94,9	14:56	95,37	7:34	0,2	8:28	0,2042	9:22	0,0917
11:26	332,3	13:58	331,9	15:06	332,6	9:40	188,1	10:34	189,1	11:46	188,3	12:52	94,42	14:04	95,2	14:58	95,46	7:36	0,125	8:30	0,0708	9:24	0,1708
avg	333,140		332,040		332,363		188,280		188,310		188,655		94,624		94,680		95,558		0,124		0,149		0,134
sd	0,6700		0,4031		0,8341		0,4086		0,5230		0,5671		0,2745		0,2756		0,5649		0,0615		0,0632		0,0524
rsd	0,201%		0,121%		0,251%		0,217%		0,278%		0,301%		0,290%		0,291%		0,591%						
ucsd (ppb)	0,146		0,088		0,182		0,089		0,114		0,124		0,060		0,060		0,123		0,013		0,014		0,011
ucsd (%)	0,286%		0,172%		0,356%		0,175%		0,224%		0,242%		0,117%		0,118%		0,241%						
sd svi			0,795						0,524						0,581						0,059		
rsd svi			0,239%						0,278%						0,614%								
Uc (ppb)			0,1001						0,0661						0,0732						0,0600		
Uc (%)			0,03%						0,04%						0,08%								

## 3. MLABU protokol

### 3.4 Dodijeljena vrijednost (Assigned value) njena mjerna nesigurnost

- Dodijeljena vrijednost koncentracije plinova i njena mjerna nesigurnost je izračunata sukladno HRN ISO 6145 -7 Analiza plina – Priprava plinskih smjesa za umjeravanje upotrebom dinamičkih obujamskih metoda – 7. dio: Toplinska kontrola protoka mase

## 3. MLABU protokol

### 3.4 Dodijeljena vrijednost (Assigned value) i njena mjerna nesigurnost

- Mjerna nesigurnost testnog plina izračunata sukladno ISO 6145-7 Ovoj vrijednosti dodana je mjerna nesigurnost zbog homogenosti uzorka te je tako dobivena mjerna nesigurnost dodijeljene vrijednosti.
- Dodijeljena vrijednost ima mjernu sljedivost.

	Jednadžbe
Omjer mješanja u točki 2	$T_x = q_s / (q_s + q_z)$
Mjerna nesigurnost mješanja $u(T_x)$	$u(T_x) = \frac{q_z^2 \cdot u(q_s)^2 + q_s^2 \cdot u(q_z)^2}{(q_s + q_z)^4}$
Koncentracija isporučenog razrijeđenog plina =	$C_m = C_s \cdot T_x + C_z$
Standardna mjerna nesigurnost =	$u(C_m)^2 = C_s^2 \cdot u(T_x)^2 + T_x^2 \cdot u(C_s)^2 + u(C_z)^2$

## 3. MLABU protokol

### 3.4 Dodijeljena vrijednost (Assigned value)

- Tijekom MLABU IPA 2008. ova vrijednost je validirana

$$En = \left| \frac{X_A - X_{ARSO}}{\sqrt{U_{XA}^2 - (U_{XARSO})^2}} \right| \quad (\text{mora biti} < 1)$$

Lab	Assigned SO2 value	En no.	Assigned CO value	En no.
ARSO	zero	0,1146	zero	0,0293
	332,69	0,4444	14,54	-0,0917
	178,30	0,3348	9,64	-0,1548
	93,73	0,1393	7,40	-0,1521

## 3. Izvođenje

### 3.5 Koncentracije i redoslijed

#### ▪ Utvrđen dogovorom laboratorija sudionika

Dana	Početak	Trajanje (sati)	Postupak / Plin i broj testa	zero zrak (ppb)	CO (ppm) dodjeljena vrijednost (ppm) okvirna / točna	SO2 (ppb) dodjeljena vrijednost (ppb) okvirna / točna
14./12/'10	11:00	4	instalacija opreme			
14./12/'10	15:00	do sljedećeg dana	CO kondicioniranje		9,5	
15./12/'10	7:00	1	kondicioniranje	0		
15./12/'10	8:00	1	ugađanje opreme	0		
15./12/'10	9:00	1	CO test 0	0		
15./12/'10	10:00	2	CO test 1		15 / 15,62	
15./12/'10	12:00	2	CO test 2		8,5 / 7,98	
15./12/'10	14:00	2	CO test 3		5,0 / 5,49	
15./12/'10	16:00	0,5	kraj CO testova		0	
15./12/'10	16:30	do sljedećeg dana	SO2 kondicioniranje			50
16./12/'10	7:00	1	kondicioniranje	0		
16./12/'10	8:00	1	ugađanje opreme	0		
16./12/'10	9:00	1	SO2 test 0	0		
16./12/'10	10:00	2,5	SO2 test 1			132 / 129,48
16./12/'10	12:30	2,5	SO2 test 2			50 / 52,29
16./12/'10	15:00	2,5	SO2 test 3			30 / 30,13
16./12/'10	17:30	do sljedećeg dana	kraj SO2 testova	0		
17./12/'10	8:00	4	demontaža			
17./12/'10	?	do sljedećeg dana				

# 3. MLABU protokol

## 3.6 Izvještavanje

- Do dogovorenog termina u pripremljenim excel tablicama predati zadnje 3 polusatne koncentracije i mjerne nesigurnosti

Carbon Monoxide						
<i>U žuto označena polja kopiraj rezultate laboratorija</i>						
Measurement results (ppm)						
Laboratory: <span style="background-color: yellow; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 300px; height: 15px;"></span>						
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

## 4. Procjena sposobnosti (Evaluation performance)

### 4.1 “z scor”

- Sukladno ISO 17043 točka 4.7.2 i aneks B.3 te N37

$$z' = \frac{x_i - X}{\sqrt{\sigma_p^2 + u_X^2}}$$

- Utvrđuje može li laboratorij ispuniti uvjete zadane nekim uvjetom koji je prikazan kao  $\sigma$  - standardna devijacija za procjenu sposobnosti

$-2 \leq z' \leq 2$	zadovoljava
$-3 \leq z' < -2$ or $2 < z' \leq 3$	upitan rezultat
$z' < -3$ or $z' > 3$	ne zadovoljava

## 4. Procjena sposobnosti (Evaluation performance)

### 4.1 “z scor”

- U slučaju N37

$\sigma$  – standardna devijacija za procjenu sposobnosti derivirana iz zahtjeva CEN normi za mjernu nesigurnost kal. plinova ( $U=5\%$   $u=2,5\%$ ) linearnom interpolacijom između span i zero (granica detekcije) koncentracija za pojedine plinove.

- Ovaj uvjet se traži za referentne laboratorije zemalja članica EU i znači da su sposobni certificirati kalibracijske plinove u svojim mrežama

## 4. Procjena sposobnosti (Evaluation performance)

### 4.1 “z scor”

plin	$\sigma_p$ (zero plin)	$\sigma_p$ (kal. točka)	$\sigma_{p_{\text{nmol/mol}}} = a \cdot [\text{dodjeljena vrijednost}]_{\text{nmol/mol}} + b$	
			a	b
	nmol/mol	nmol/mol		nmol/mol
SO <sub>2</sub>	1	7,1	0,022	1
CO	100	1613	0,024	100
O <sub>3</sub>	1	4,7	0,020	1

## 4. Procjena sposobnosti (Evaluation performance)

### 4.2 “E<sub>n</sub> number”

- Sukladno ISO 17043 točka 4.7.2 i aneks B.3 te N37

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

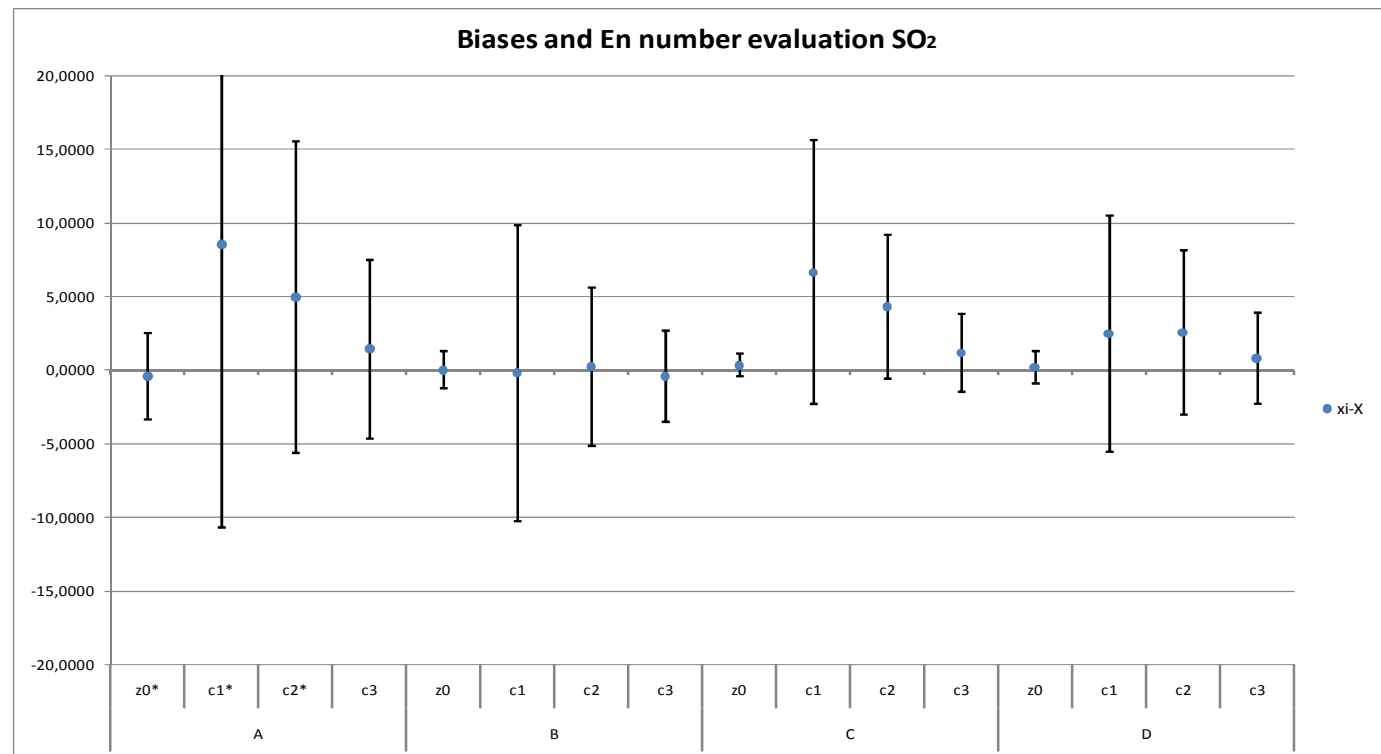
- Utvrđuje je li razlika između odstupanja rezultata laboratorija i dodijeljene vrijednosti veća ili manja od mjernih nesigurnosti laboratorija i dodijeljene vrijednosti

## 4. Procjena sposobnosti (Evaluation performance)

### 4.2 “E<sub>n</sub> number”

- Ako je E<sub>n</sub> manje od 1

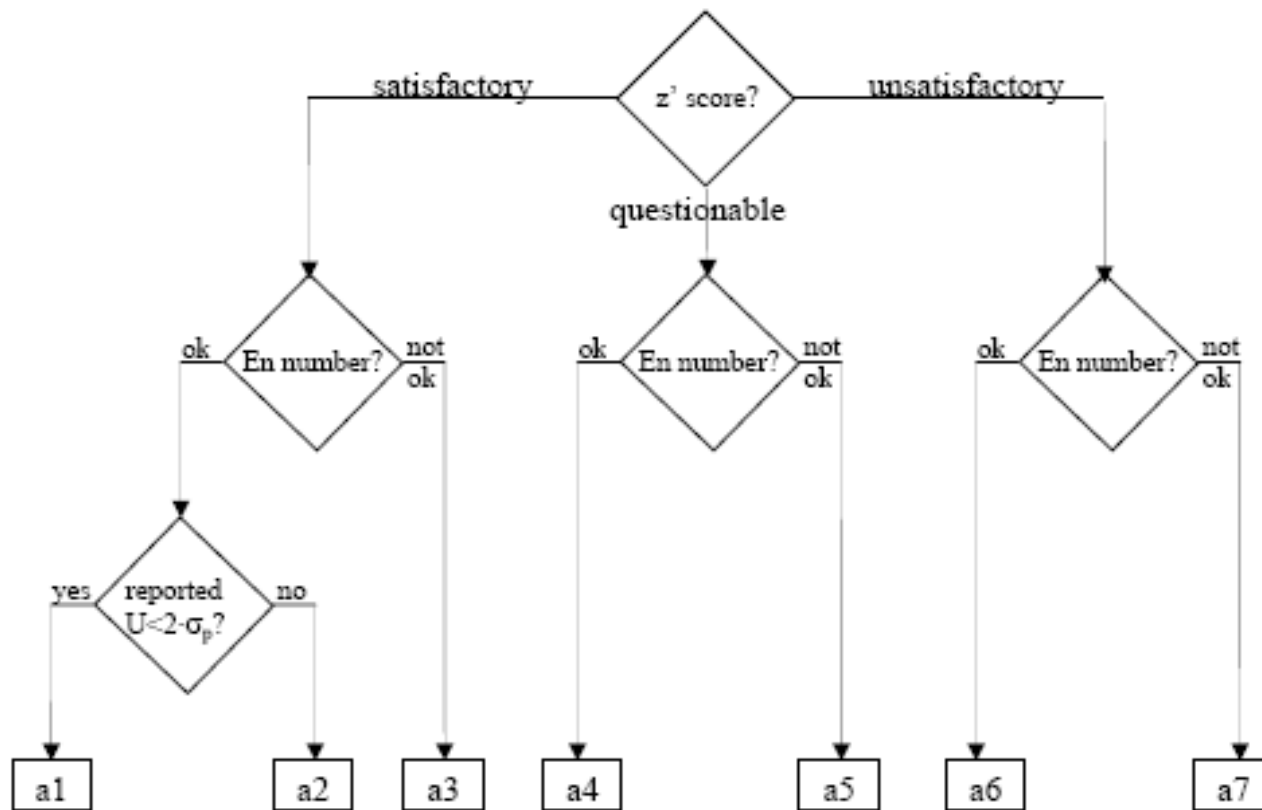
$$E_n = \frac{x_i - X}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}}$$



## 4. Procjena sposobnosti (Evaluation performance)

### 4.2 Ukupna ocjena

- Ako je više od jednog rezultata upitan ili nezadovoljavajući laboratorij ne prolazi za taj plin



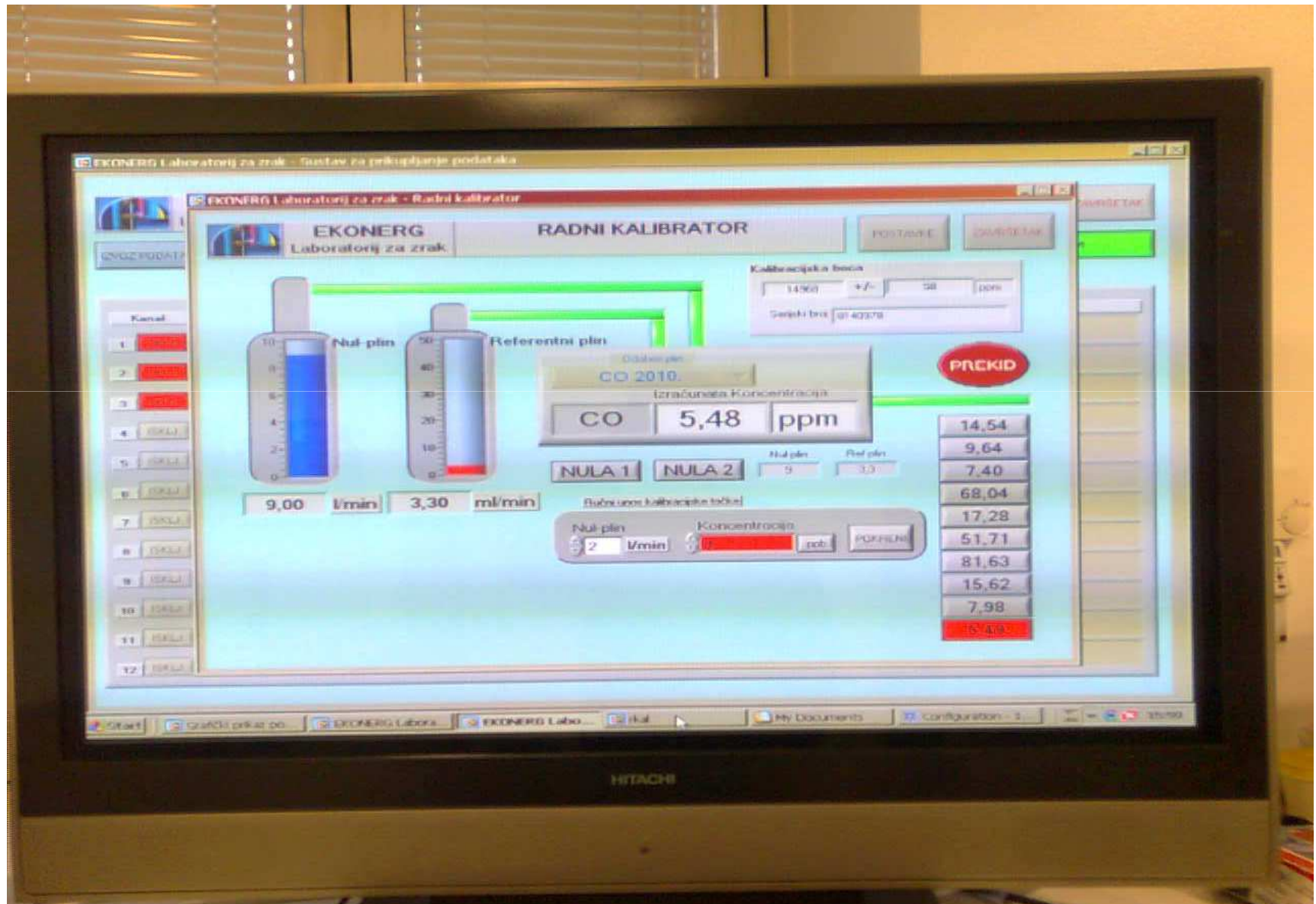
# MLABU CO, SO<sub>2</sub>



# MLABU CO, SO<sub>2</sub>



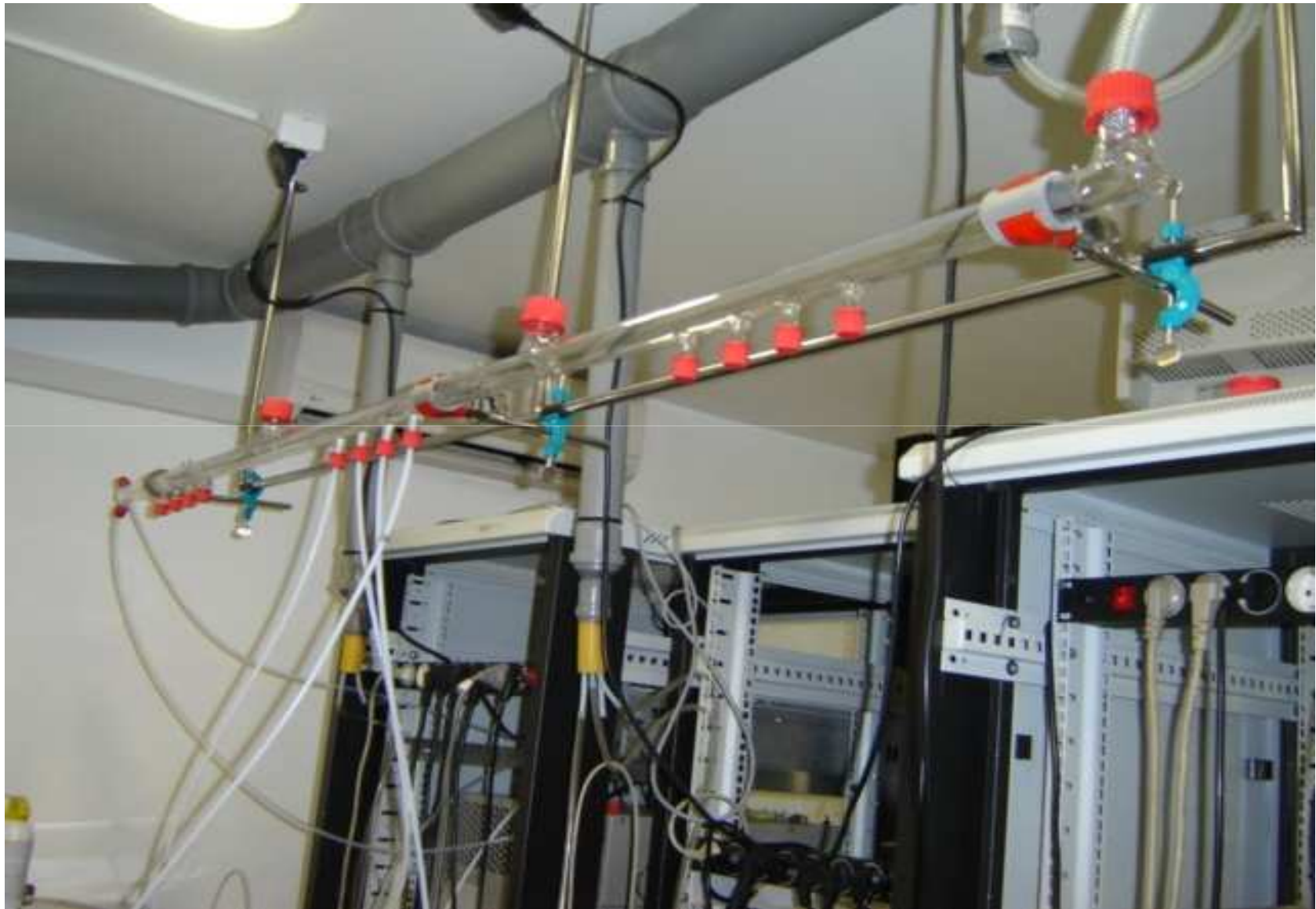
### 3. MLABU protokol



# MLABU CO, SO<sub>2</sub>



# MLABU CO, SO<sub>2</sub>



# MLABU CO, SO<sub>2</sub>



# MLABU CO, SO<sub>2</sub>



## **5. Izvještavanje**

### **5.1 Komunikacija prije PT**

- Elektronskom poštom

### **5.2 Očigledne greške (provjera – ispravak)**

- Elektronskom poštom

### **5.3 Prvi nacrt izvješća**

- Žalbe -elektronskom poštom

### **5.4 Konačno izvješće**

- Elektronskom poštom + ovjeren original poštom

# 5. Rezultati

Carbon Monoxide						
<i>U žuto označena polja kopiraj rezultate laboratorija</i>						
Measurement results (ppm)						
Laboratory: DVOKUT PRO BIH						
Run	Half-hour-average concentrations			combined uncertainty of run average ( $u_c$ )	expanded uncertainty of run average (U) <small>(at 95% confidence level)</small>	Average
c0	X	0,001		0,002	0,004 ppm	0,001
c1	X	14,489	14,486 14,492	0,174	0,348 ppm	14,489
c2	X	9,59	9,584 9,565	0,115	0,230 ppm	9,579
c3	X	7,38	7,38 7,38	0,088	0,177 ppm	7,378

Sulphur Dioxide						
Measurement results (ppb)						
Laboratory: ARSO						
Run	Half-hour-average concentrations			combined uncertainty of run average ( $u_c$ )	expanded uncertainty of run average (U) <small>(at 95% confidence level)</small>	Average
c0	X	-0,44		1,44	2,88 ppb	-0,44
c1	X	340,34	341,07 342,23	9,16	18,32 ppb	341,21
c2	X	183,33	183,25 182,91	5,05	10,10 ppb	183,16
c3	X	95,20	95,09 95,14	2,89	5,78 ppb	95,14

Carbon Monoxide						
<i>U žuto označena polja kopiraj rezultate laboratorija</i>						
Measurement results (ppm)						
Laboratory: ARSO SLOVENIJA						
Run	Half-hour-average concentrations			combined uncertainty of run average ( $u_c$ )	expanded uncertainty of run average (U) <small>(at 95% confidence level)</small>	Average
c0	X	-0,006		0,049	0,098 ppm	-0,006
c1	X	14,696	14,717 14,730	0,223	0,446 ppm	14,714
c2	X	9,74	9,761 9,768	0,153	0,306 ppm	9,757
c3	X	7,482	7,485 7,482	0,121	0,242 ppm	7,483

Carbon Monoxide						
<i>U žuto označena polja kopiraj rezultate laboratorija</i>						
Measurement results (ppm)						
Laboratory: SEPA RHMZ RS						
Run	Half-hour-average concentrations			combined uncertainty of run average ( $u_c$ )	expanded uncertainty of run average (U) <small>(at 95% confidence level)</small>	Average
c0	X	0,012		0,028	0,056 ppm	0,012
c1	X	14,436	14,411 14,412	0,218	0,436 ppm	14,420
c2	X	9,531	9,523 9,535	0,182	0,364 ppm	9,530
c3	X	7,436	7,352 7,351	0,160	0,320 ppm	7,380

## 5. Rezultati

### 5.1 “z scor”

- Sukladno ISO 17043 točka 4.7.2 i aneks B.3 te N37

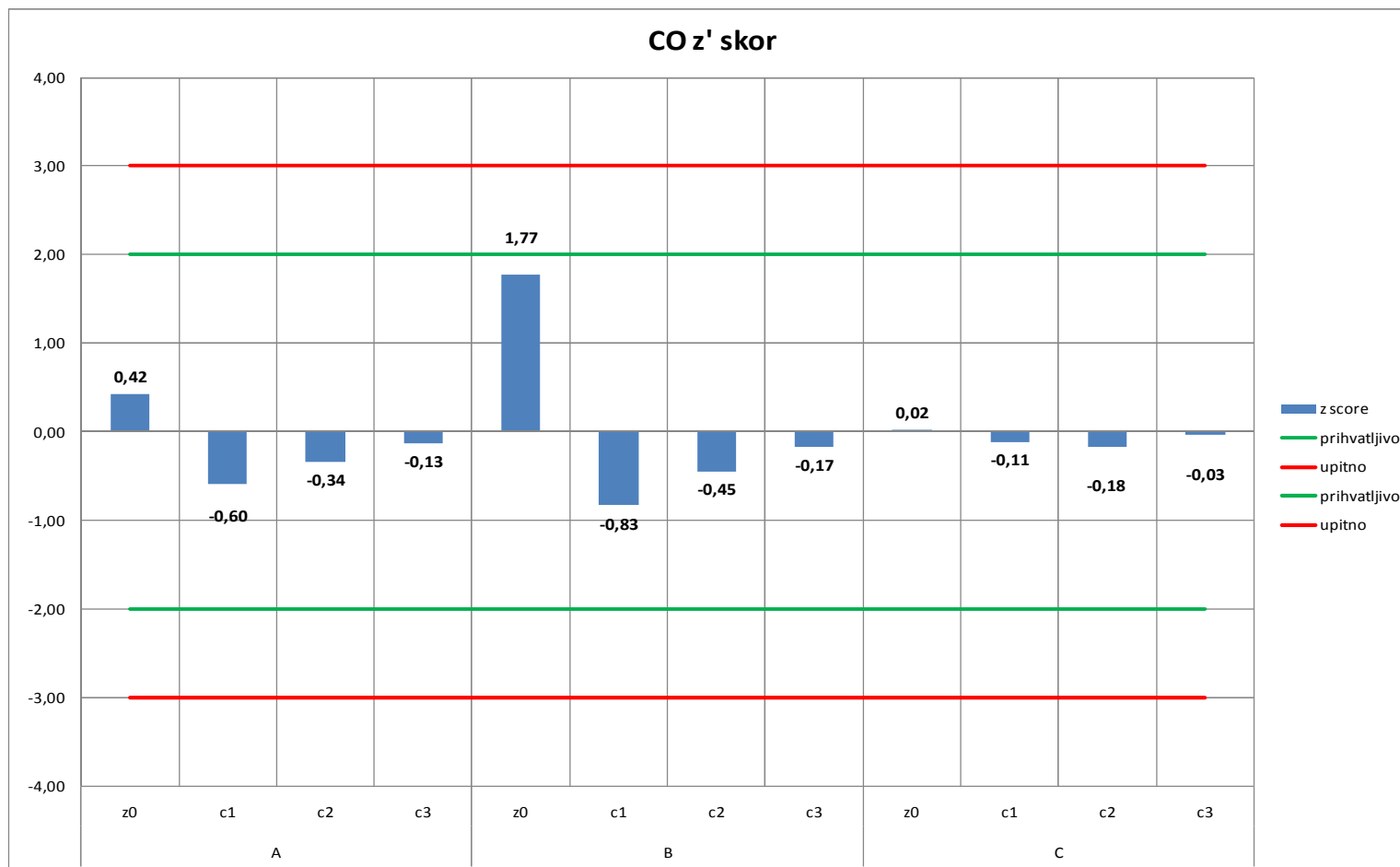
$$z' = \frac{x_i - X}{\sqrt{\sigma_p^2 + u_X^2}}$$

- Utvrđuje može li laboratorij ispuniti uvjete zadane nekim uvjetom koji je prikazan kao  $\sigma$  - standardna devijacija za procjenu sposobnosti

$-2 \leq z' \leq 2$	zadovoljava
$-3 \leq z' < -2$ or $2 < z' \leq 3$	upitan rezultat
$z' < -3$ or $z' > 3$	ne zadovoljava

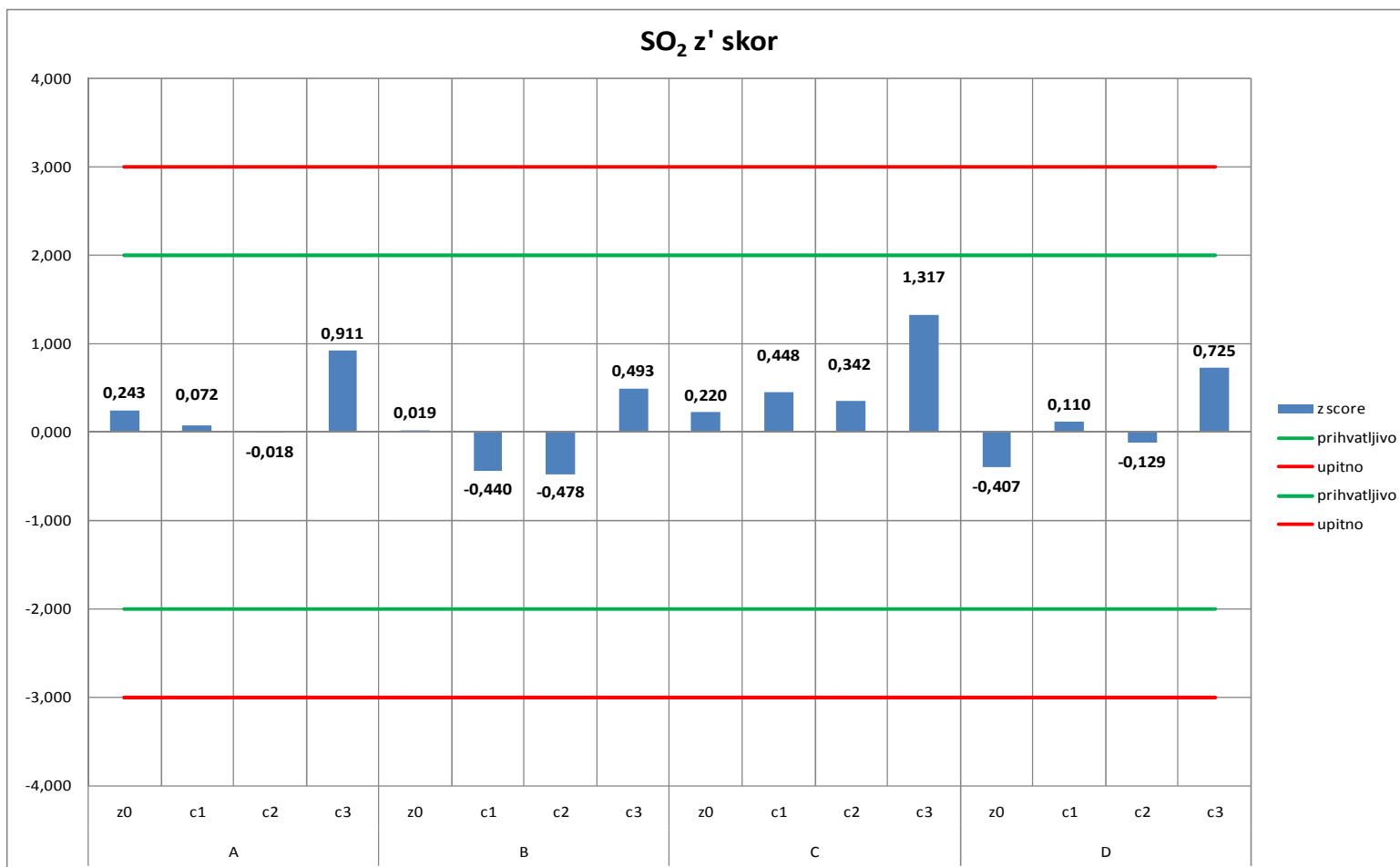
## Slika 1. Rezultati z' skora za CO

z' skor je dan za svaki laboratorij i svaku koncentraciju CO, najprije je dan z skor za zero zrak a zatim su koncentracije poredane od najveće prema najmanjoj. Svi rezultati manji od dva su zadovoljavajući, svi rezultati između 2 i 3 su upitni, svi rezultati veći od 3 su nezadovoljavajući.



## Slika 2. Rezultati z' skora za SO2

z' skor je dan za svaki laboratorij i svaku koncentraciju SO2, najprije je dan z' skor za zero zrak a zatim su koncentracije poredane od najveće prema najmanjoj. Svi rezultati manji od dva su zadovoljavajući, svi rezultati između 2 i 3 su upitni, svi rezultati veći od 3 su nezadovoljavajući



## 5. Rezultati

### 5.2 “E<sub>n</sub> number”

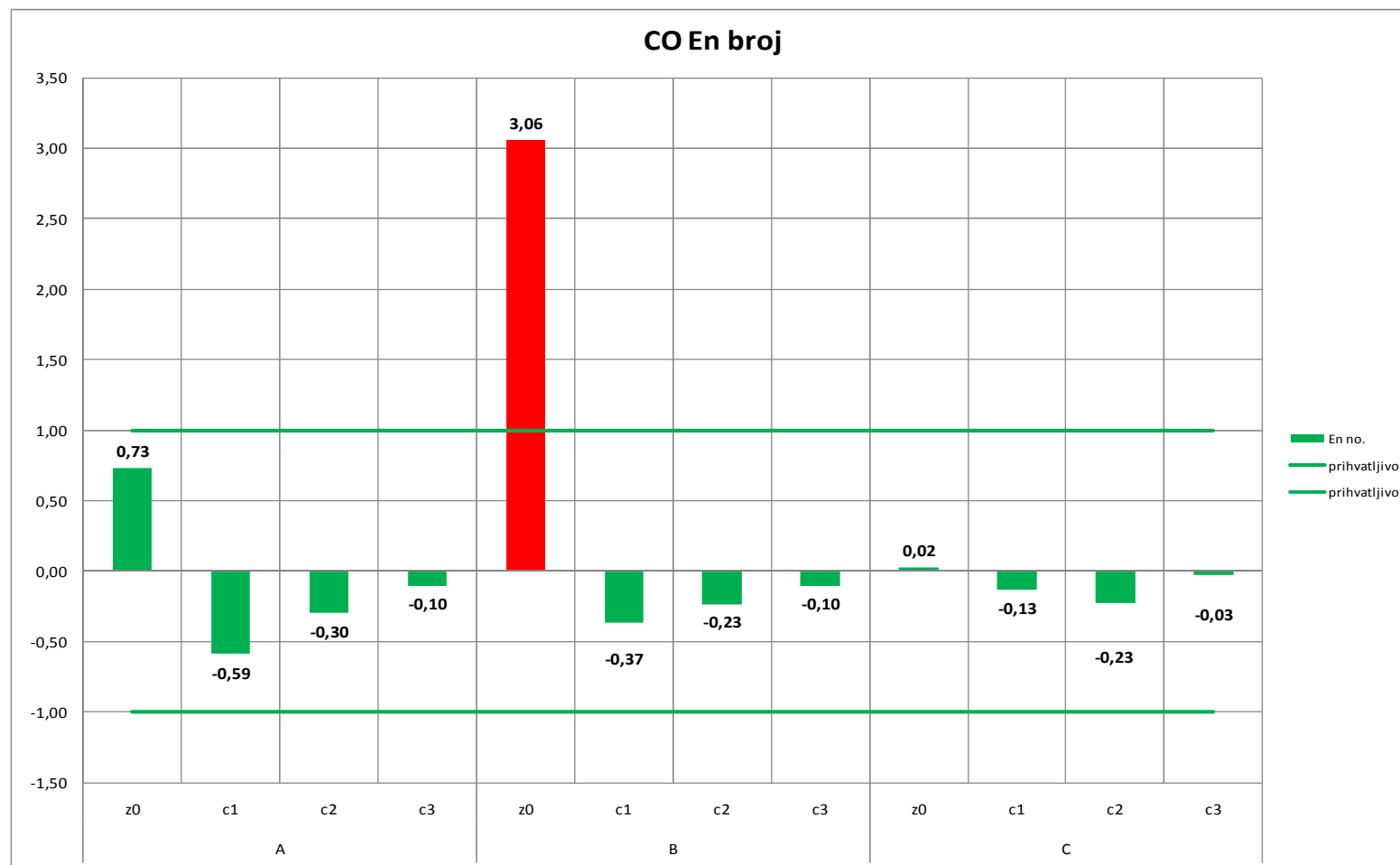
- Sukladno ISO 17043 točka 4.7.2 i aneks B.3 te N37

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

- Utvrđuje je li razlika između odstupanja rezultata laboratorija i dodijeljene vrijednosti veća ili manja od mjernih nesigurnosti laboratorija i dodijeljene vrijednosti

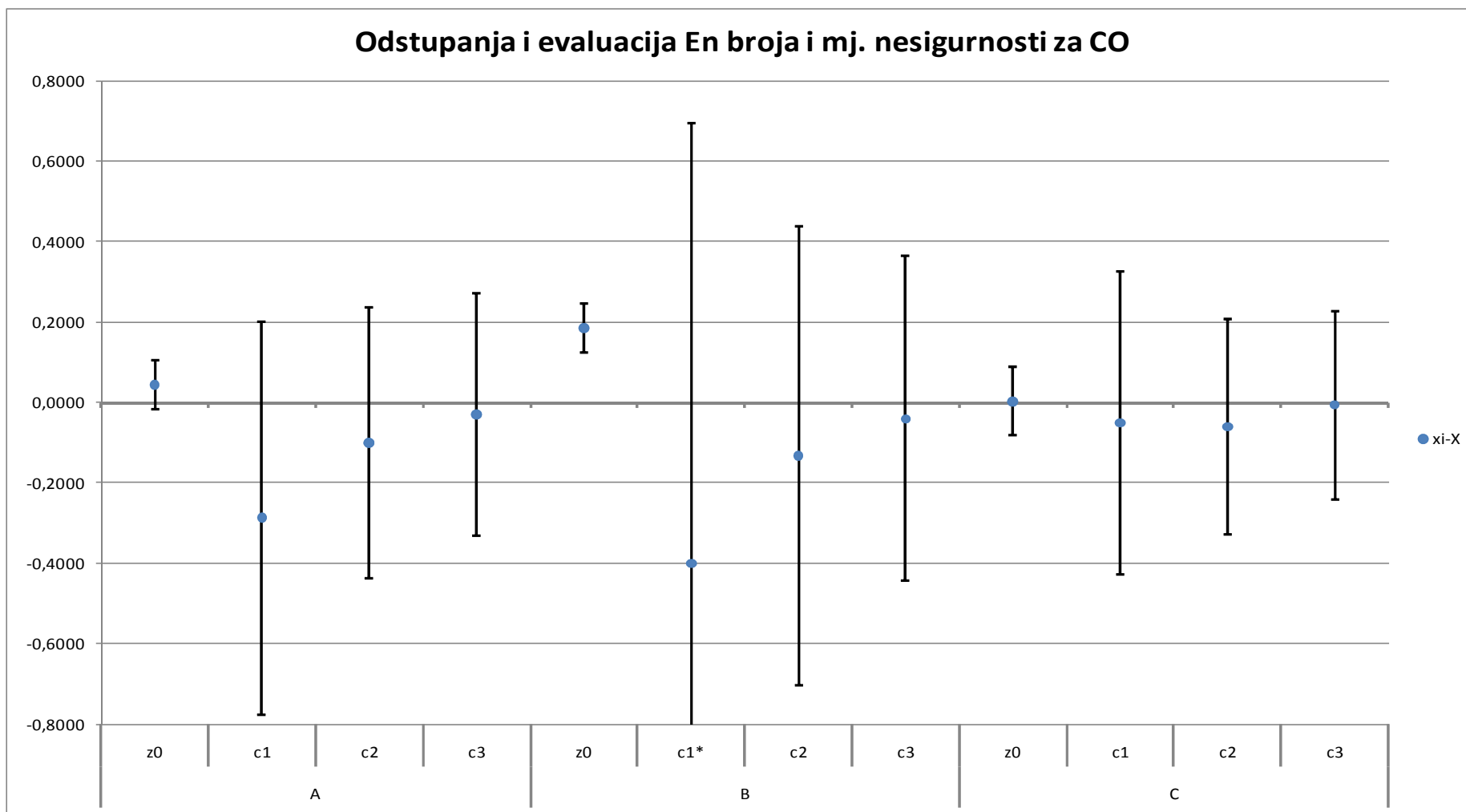
### Slika 3. Rezultati En broja za CO

En broj je dan za svaki laboratorij i svaku koncentraciju CO, najprije je dan En broj za zero zrak a zatim su koncentracije poredane od najveće prema najmanjoj. Svi rezultati manji od 1 su zadovoljavajući, svi rezultati veći od 1 su nezadovoljavajući.



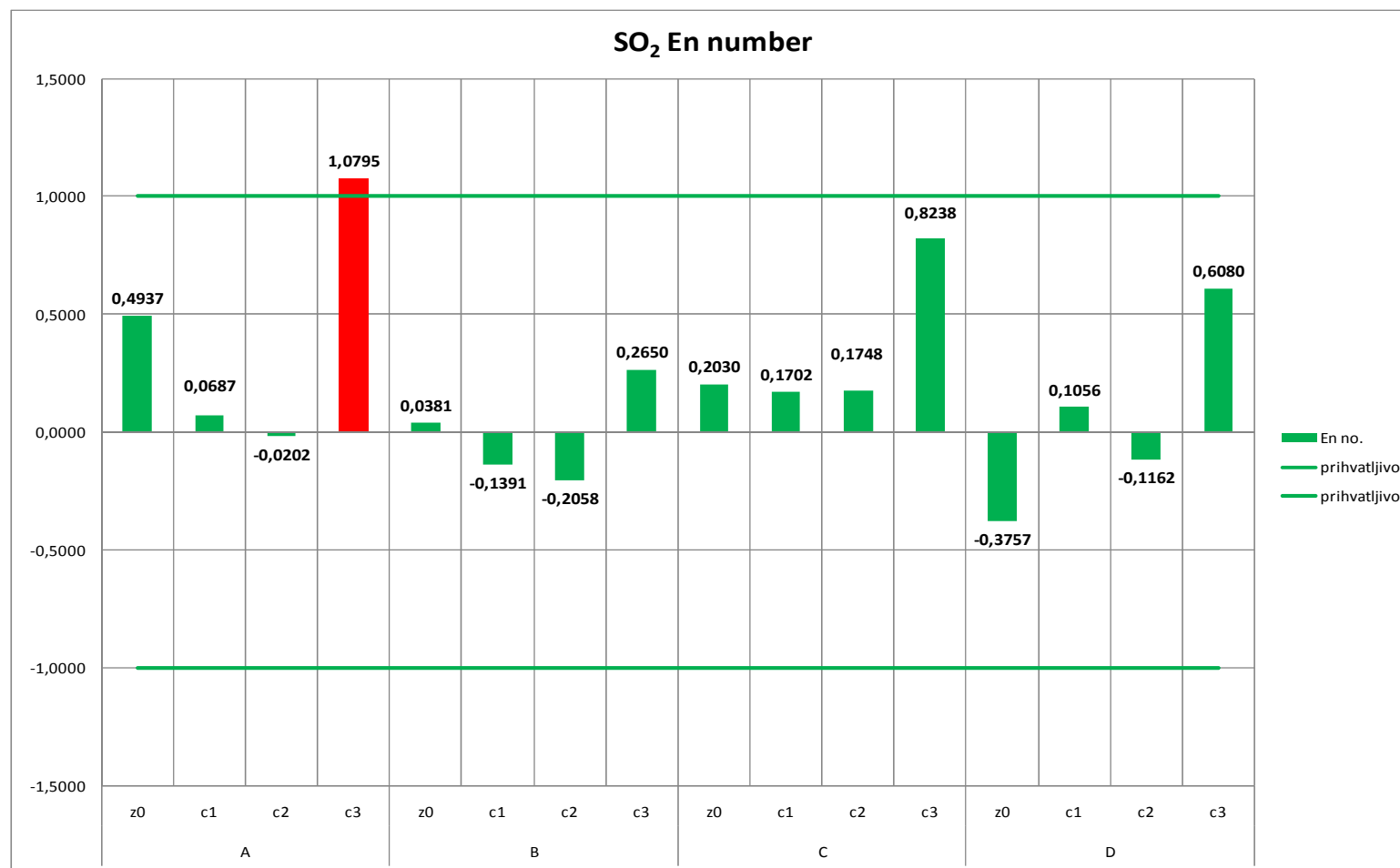
## Slika 5. Odstupanja i evaluacija En broja za CO

En broj je zadovoljavajući ukoliko oznake odstupanja (error bars) prelaze preko oznake 0. Zvezdicom su označene rezultati sa prevelikim mjernim nesigurnostima



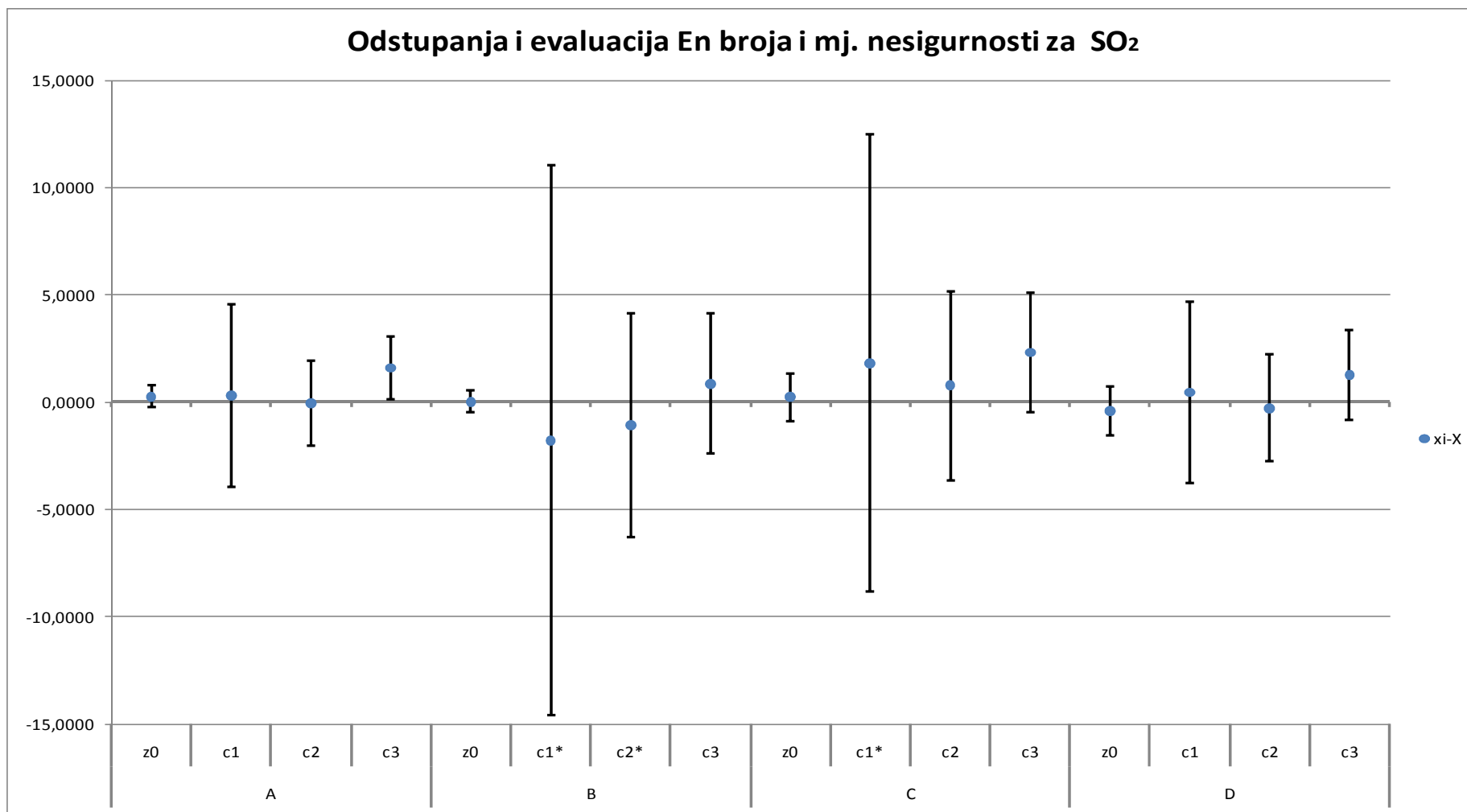
## Slika 4. Rezultati En broja za SO<sub>2</sub>

En broj je dan za svaki laboratorij i svaku koncentraciju SO<sub>2</sub>, najprije je dan En broj za zero zrak a zatim su koncentracije poredane od najveće prema najmanjoj. Svi rezultati manji od 1 su zadovoljavajući, svi rezultati veći od 1 su nezadovoljavajući



## Slika 6. Odstupanja i evaluacija En broja za SO<sub>2</sub>

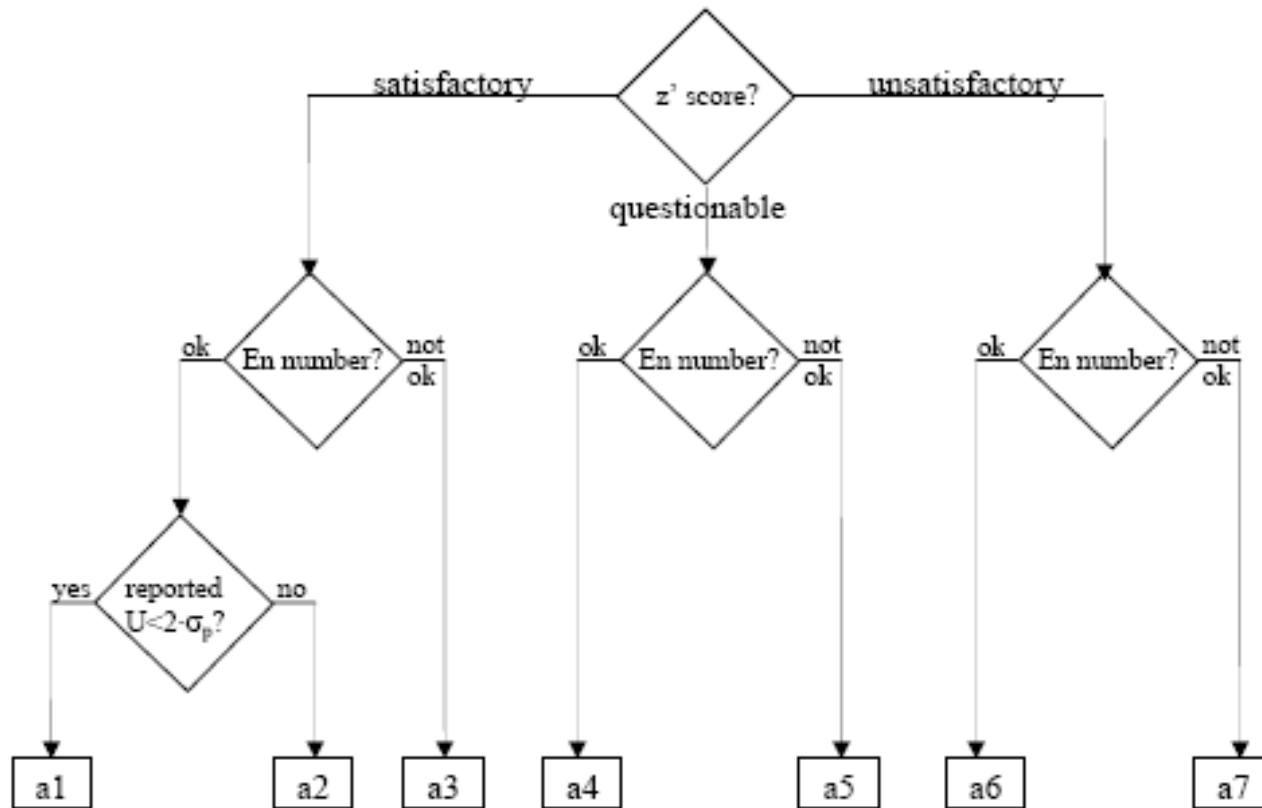
En broj je zadovoljavajući ukoliko oznake odstupanja (error bars) prelaze preko oznake 0. Zvezdicom su označene rezultati sa prevelikim mjernim nesigurnostima.



# 5. Rezultati

## 5.3 Ukupna ocjena

- Ako je više od jednog rezultata upitan ili nezadovoljavajući laboratorij ne prolazi za taj plin



zadovoljavajući	upitan	nezadovoljavajući
-----------------	--------	-------------------

# Sumarna tablica CO

## Rezultati MLABU 2010. za CO

Lab.	Konc. (X)	Izvešeni podatci							Statistički podatci				Ocjena	
		Polusatne koncentracije			$u_{xi}$	$U_{xi}$	$U_{xi}$ (%)	$x_i$	$SDx_i$	z' skor	En br.	"bias" xi-X	Ocjena za konc.	Ukupna ocjena
A	c0 / 0	0,044			0,004	0,008		0,044		0,4214	0,7269	0,044	a1	zadovoljava
	c1 / 15,62	15,336	15,335	15,328	0,231	0,462	3,01%	15,333	0,004	-0,5960	-0,5870	-0,287	a1	
	c2 / 7,98	7,879	7,877	7,880	0,158	0,315	4,00%	7,879	0,002	-0,3406	-0,3010	-0,101	a1	
	c3 / 5,49	5,459	5,460	5,458	0,140	0,279	5,11%	5,459	0,001	-0,1299	-0,1028	-0,031	a1	
B	c0 / 0	0,185			0,004	0,008		0,185		1,7714	3,0552	0,185	a3	zadovoljava
	c1 / 15,62	15,212	15,237	15,210	0,541	1,082	7,11%	15,219	0,015	-0,8319	-0,3663	-0,401	a2	
	c2 / 7,98	7,837	7,857	7,848	0,279	0,558	7,11%	7,847	0,010	-0,4456	-0,2324	-0,133	a1	
	c3 / 5,49	5,446	5,443	5,458	0,194	0,387	7,11%	5,449	0,008	-0,1718	-0,1015	-0,041	a1	
C	c0 / 0	0,002			0,030	0,060		0,002		0,0192	0,0236	0,002	a1	zadovoljava
	c1 / 15,62	15,468	15,471	15,473	0,170	0,340	2,20%	15,471	0,003	-0,1121	-0,1348	-0,051	a1	
	c2 / 7,98	7,931	7,931	7,934	0,123	0,246	3,10%	7,932	0,002	-0,1792	-0,2262	-0,061	a1	
	c3 / 5,49	5,483	5,483	5,484	0,102	0,204	3,72%	5,483	0,001	-0,0279	-0,0285	-0,007	a1	

# Sumarna tablica SO<sub>2</sub>

## Rezultati MLABU 2010. za SO<sub>2</sub>

Lab.	Konc. (X)	Izvršeni podatci						Statistički podatci				Ocjena		
		Polusatne koncentracije			u <sub>xi</sub>	U <sub>xi</sub>	U <sub>xi</sub> (%)	x <sub>i</sub>	SDx <sub>i</sub>	z' skor	En br.	"bias" xi-X	Ocjena za konc.	Ukupna ocjena
A	c0 / 0	0,25			0,040	0,080		0,250		0,2425	0,4937	0,250	a1	zadovoljava
	c1 / 129,48	129,84	129,84	129,64	1,554	3,107	2,39%	129,773	0,115	0,0724	0,0687	0,293	a1	
	c2 / 52,29	52,19	52,24	52,32	0,648	1,296	2,48%	52,250	0,066	-0,0178	-0,0202	-0,040	a1	
	c3 / 30,13	31,87	31,67	31,64	0,434	0,867	2,73%	31,727	0,125	0,9113	1,0795	1,597	a3	
B	c0 / 0	0,02			0,080	0,160		0,020		0,0194	0,0381	0,020	a1	zadovoljava
	c1 / 129,48	127,77	127,60	127,72	6,240	12,480	9,77%	127,697	0,087	-0,4402	-0,1391	-1,783	a2	
	c2 / 52,29	51,28	51,16	51,20	2,500	5,010	9,78%	51,213	0,061	-0,4783	-0,2058	-1,077	a2	
	c3 / 30,13	30,98	30,99	31,01	1,520	3,030	9,78%	30,993	0,015	0,4928	0,2650	0,863	a1	
C	c0 / 0	0,23			0,500	1,000		0,227		0,2202	0,2030	0,227	a1	zadovoljava
	c1 / 129,48	131,44	131,33	131,11	5,122	10,243	7,80%	131,293	0,168	0,4476	0,1702	1,813	a2	
	c2 / 52,29	53,18	53,00	53,00	2,070	4,140	7,80%	53,060	0,104	0,3421	0,1748	0,770	a1	
	c3 / 30,13	32,31	32,50	32,50	1,265	2,531	7,80%	32,437	0,110	1,3166	0,8238	2,307	a1	
D	c0 / 0	-0,42			0,500	1,000		-0,420		-0,4075	-0,3757	-0,420	a1	zadovoljava
	c1 / 129,48	129,69	130,29	129,80	1,527	3,053	2,35%	129,927	0,319	0,1103	0,1056	0,447	a1	
	c2 / 52,29	51,19	52,39	52,42	0,996	1,992	3,83%	52,000	0,702	-0,1288	-0,1162	-0,290	a1	
	c3 / 30,13	31,36	31,45	31,39	0,856	1,711	5,45%	31,400	0,046	0,7249	0,6080	1,270	a1	

# Planovi

- Akreditacija prema 17043
- Organizirati PT za cijelu regiju

# Do sada se javilo

Ustanova / Laboratorij	Analiti	Željeno vrijeme održavanja
Državni hidrometeorološki zavod	CO, SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Benzen	11. / 2010.
IMI	SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	11. – 12. / 2010.
ZZJZ Andrija Štampar (Grada Zagreba)	CO, NO, NO <sub>2</sub>	što prije
ZZJZ Istarske županije	SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	prilagodit će se organizatoru
ZZJZ Primorsko goranske županije*	NO, NO <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10. – 12. / 2010.
Dvokut Ecro	SO <sub>2</sub> , NO,NO <sub>2</sub> ,Benzen	kraj godine

\* Ovaj Laboratorij zahtjeva obavezno sudjelovanje akreditiranog laboratorija eksperta.

Plin	Ustanova / Laboratorij	(ukupno broj instrumenata)
CO	DHMZ, AŠ + EKONERG	(2+2)
SO <sub>2</sub>	DHMZ, IMI, IŽ, DVOKUT	(4)
NO, NO <sub>2</sub>	SVI	(6)
O <sub>3</sub>	DHMZ,IMI, EKONERG	(3)
Benzen	DHMZ, DVOKUT	(2)

# HVALA NA PAŽNJI DISKUSIJA?

**EKONERG** Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o.

L A B O R A T O R I J   Z A   Z R A K

[www.ekonerg-laboratorij.com](http://www.ekonerg-laboratorij.com)

