

INZRAK

Jačanje inspekcije zaštite okoliša radi učinkovite kontrole praćenja kakvoće zraka i sustava trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova, kako bi se postigla bolja kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj



REPUBLIKA HRVATSKA

MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE



 **safu** | SREDIŠNJA AGENCIJA ZA
FINANCIARANJE I UGOVARANJE



Ovaj projekt financira Europska unija



EKONERG

Institut za energetiku i zaštitu okoliša

EKONERG



TEMA 6: QA/QC (osiguranje kvalitete/kontrola kvalitete)

Mato Papić dipl. ing. stroj.
Bojan Abramović dipl. ing. stroj.

6.1 CILJANA KVALITETA PODATAKA

Prema ISO 8402 možemo reći da je:

Kvaliteta ukupnost karakteristika nekog entiteta kojima pokazuje svoju sposobnost da udovolji navedenim ili impliciranim zahtjevima i/ili potrebama.

Ciljana kvaliteta podataka predstavlja zakonski zadan minimum zahtjeva za kvalitetom podataka dobivenih mjerenjima kvalitete zraka u jednoj godini.

6.1 CILJANA KVALITETA PODATAKA

- Samo podaci kojima se može dokumentirati ciljana kvaliteta mogu se upotrijebiti za pokretanje bilo kakve zakonom propisane procedure.
- Kako su gotovo sva mjerenja kvalitete zraka regulatorno ili inspekcijski određena, to se postizanje i dokumentiranje ciljane kakvoće podataka postavlja kao osnovni cilj svih QA/QC postupaka u nekoj mreži.

6.1 CILJANA KVALITETA PODATAKA

Ciljana kvaliteta podataka

Parametar/onečišćujuća tvar	Sumporov dioksid, dušikov dioksid i oksidi dušika	Benzen	Ugljikov monoksid	Lebdeće čestice (PM10/PM2,5) i olovo	Ozon i pridruženi dušikovi oksidi: NO i NO2
Stalna mjerenja: ⁽¹⁾ nesigurnost minimalan obuhvat podataka	15% 90%	25% 90%	15% 90%	25% 90%	15% 90% ljeti 75% zimi
Minimalna vremenska pokrivenost: (gradska, pozadinska, prometna)	–	35% ⁽²⁾ 90%	–	–	–
Indikativna mjerenja: ^(1a) nesigurnost minimalan obuhvat podataka minimalna vremenska pokrivenost	25% 90% 14% ⁽⁴⁾	30% 90% 14% ⁽³⁾	25% 90% 14% ⁽⁴⁾	50% 90% 14% ⁽⁴⁾	30% 90% > 10% ljeti

6.1 CILJANA KVALITETA PODATAKA

Ciljana kvaliteta podataka (nastavak tablice)

Parametar/onečišćujuća tvar	Sumporov dioksid, dušikov dioksid i oksidi dušika	Benzen	Ugljikov monoksid	Lebdeće čestice (PM10/PM2,5) i olovo	Ozon i pridruženi dušikovi oksidi: NO i NO2
Nesigurnost modeliranja:					
satna	50%	–	–	–	–
8-satni prosjeci	–	–	50%	–	–
dnevni prosjeci	50%	–	–	nije definirano	50%
godišnji prosjeci	30%	50%	–	50%	50%
Objektivna procjena: nesigurnost	75%	100%	75%	100%	75%

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

QA/QC plan mreže predstavlja osnovni dokument osiguranja kvalitete mjerenja u svakoj mreži. On sadrži sve osnovne informacije o tome kako je organizirano osiguranje kvalitete mreže. QA/QC plan treba imati sljedeću strukturu:

1. UVOD Svrha Opseg
2. REFERENTNI DOKUMENTI Zakonska regulativa Normativna regulativa
3. CILJANA KVALITETA PODATAKA
4. DIZAJN MREŽE 4.1 Onečišćujuće tvari koje se prate Kriteriji i dokumentacija za određivanje lokacija mjernih postaja Lokacije postaja 4.2 Oprema i mjerne metode Mjerna oprema – certifikati o tipskim odobrenjima QA/QC oprema 4.3 Mjerne metode 4.5 Organizacijska shema Organizacijske jedinice i njihove funkcije

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Nastavak tablice

5. POSTUPCI OSIGURANJA I KONTROLE KVALITETE

Postupci preventivnog održavanja

Postupci kontrole kvalitete na postaji

6. MJERNA NESIGURNOST

Sastavnice sastavljene mjerne nesigurnosti

Izračun mjerne nesigurnosti na razini GV-a

7. IZVJEŠĆA O MJERENJIMA

Ratifikacijska izvješća

Godišnje izvješće

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

U nastavku ću ukratko obraditi sva poglavlja koja treba sadržavati QA/QC plan s posebnim naglaskom na dio koji govori o postupcima osiguranja i kontrole kvalitete.

1. UVOD

U uvodu je potrebno spomenuti važnost osiguranja kvalitete te ukratko definirati svrhu i opseg dokumenta. Također je potrebno navesti i osnovne ciljeve mreže, kao i razloge njezina osnivanja.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

2. REFERENTNI DOKUMENTI

Ovo je izuzetno važno poglavlje. U njemu treba navesti sve referentne dokumente na koje se pozivamo u planu te koji regulatorno i normativno definiraju rad mreže. Referiranjem na zakonski ili normativno definirane načine provođenja mjerenja, i njihovim dosljednim provođenjem i dokumentiranjem, osiguravamo ne samo poštivanje istih, nego i nerijetko maliciozne pokušaje omalovažavanja osiguranja kvalitete mjerenja, a samim time i rezultata mjerenja koji se u praksi mogu pojaviti od strane onih kojima rezultati ne odgovaraju.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Iako je hrvatska regulativa gotovo u potpunosti usklađena s europskom, ipak neke od smjernica koje su izdane od strane raznih tijela EU zaduženih za zaštitu okoliša mogu znatno pomoći u definiranju QA/QC postupaka.

Regulativa RH

- Zakonu o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14, 61/17)
- Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN 79/17)
- Pravilnik o uzajamnoj razmjeni informacija i izvješćivanju o kvaliteti zraka i obavezama za provedbu odluke komisije 2011/850/EU (NN 3/16)
- Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12)

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Regulativa i smjernice EU

- Direktiva 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća
- Direktiva Komisije (EU) 2015/1480
- Provedbena odluka Komisije od 12. prosinca 2011. o utvrđivanju pravila za Direktive 2004/107/EZ i 2008/50/EZ Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu uzajamne razmjene informacija i izvješćivanja o kvaliteti zraka (2011/850/EU)
- Guidance on the Decision 2011/850/EU
- „Criteria for EUROAIRNET The EEA Air Quality Monitoring and Information Network“; EEA Technical Report No. 12
- “QA/QC checks on air quality data in AIRBASE and on the Eol 2004 data Procedures and results”; ETC/ACC Technical paper 2005/3 September 2005; Wim Mol and Patrick van Hooydonk

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Kod navođenja normativne regulative u QA/QC planu potrebno je navesti opće normativne akte po kojima se provode mjerenja te napomenuti da se specifična normativa spominje u nižim dokumentima osiguranja kvalitete. Najvažniji opći normativni akti relevantni za osiguranje kvalitete na području kakvoće zraka su:

- HRN EN ISO/IEC 17025 – Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija
- ENV 13005, Guide to the expression of uncertainty in measurement
- EN ISO 14956:2002 Air quality. Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

3. CILJANA KVALITETA PODATAKA

Potrebno je navesti regulativom zadanu ciljanu kvalitetu podataka za onečišćujuće tvari i tipove mjerenja/modeliranja koji se provode u mreži.

4. DIZAJN MREŽE

U ovom poglavlju potrebno je iscrpno navesti kako je mreža dizajnirana. Pri pisanju ovog poglavlja koje se odnosi na točke 4.1 do 4.3 QA/QC plana treba poštivati odredbe **Pravilnika o razmjeni informacija o podacima iz mreža za trajno praćenje kakvoće zraka (NN 135/06)** koji definira tzv. metapodatke o mreži i svakoj pojedinoj postaji.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

5. POSTUPCI OSIGURANJA I KONTROLE KVALITETE

Osnovni cilj QA/QC postupaka je osiguranje ciljane kvalitete podataka te osiguranje dokumentacije koja će to dokumentirati. Sustav kvalitete izrađuje se sukladno odredbama norme HRN EN ISO/IEC 17025 – Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija te pojedinih propisanih normi mjernih metoda. Iako svaka mreža ima svoje specifičnosti, osiguranje i kontrola kvalitete za automatska mjerenja uobičajeno se sastoji od dolje opisanih postupaka.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Postupci preventivnog održavanja

Preventivno održavanje instrumenata osmišljava se na osnovi mjernih metoda, preporuka proizvođača opreme te iskustva. Uobičajeno se sastoji od:

- redovite provjere statusa tehničke ispravnosti instrumenata
- redovitih serviserskih pregleda postaje
- redovitog održavanja sustava za uzorkovanje
- redovitih godišnjih servisa.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Postupci kontrole kvalitete na postajama

Postupci kontrole kvalitete na postaji trebaju biti osmišljeni na osnovi normi mjernih metoda, preporuka proizvođača opreme te iskustva. Ti postupci služe prvenstveno za kontrolu svakodnevnog rada instrumenata, odnosno cjelokupnog mjernog sustava. Na taj se način redovito održava uvid u funkcionalnost instrumenata te se omogućuje pravovremena reakcija na nepravilnosti u radu instrumenata koje bi inače mogle duže vrijeme ostati neprimjećene.

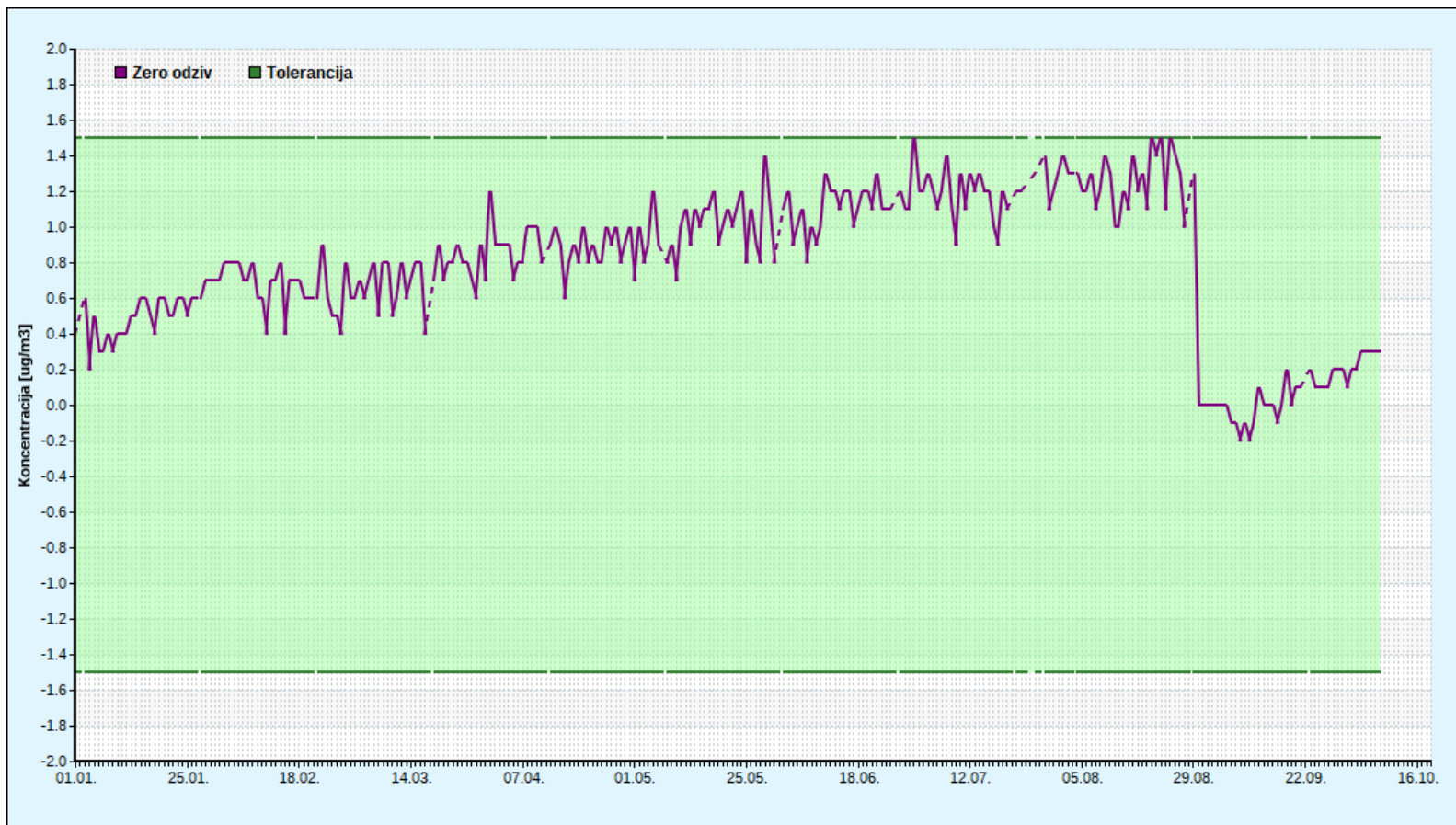
6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Postupci kontrole kvalitete na postajama uobičajeno se sastoje od:

- provjere odziva na nulti plin “ZERO CHECK”
- provjere odziva na kalibracijski plin “SPAN CHECK”
- kalibracije u dvije točke
- recertifikacije plinova
- testa linije za uzorkovanje
- testiranja manifolda uzorkivača.

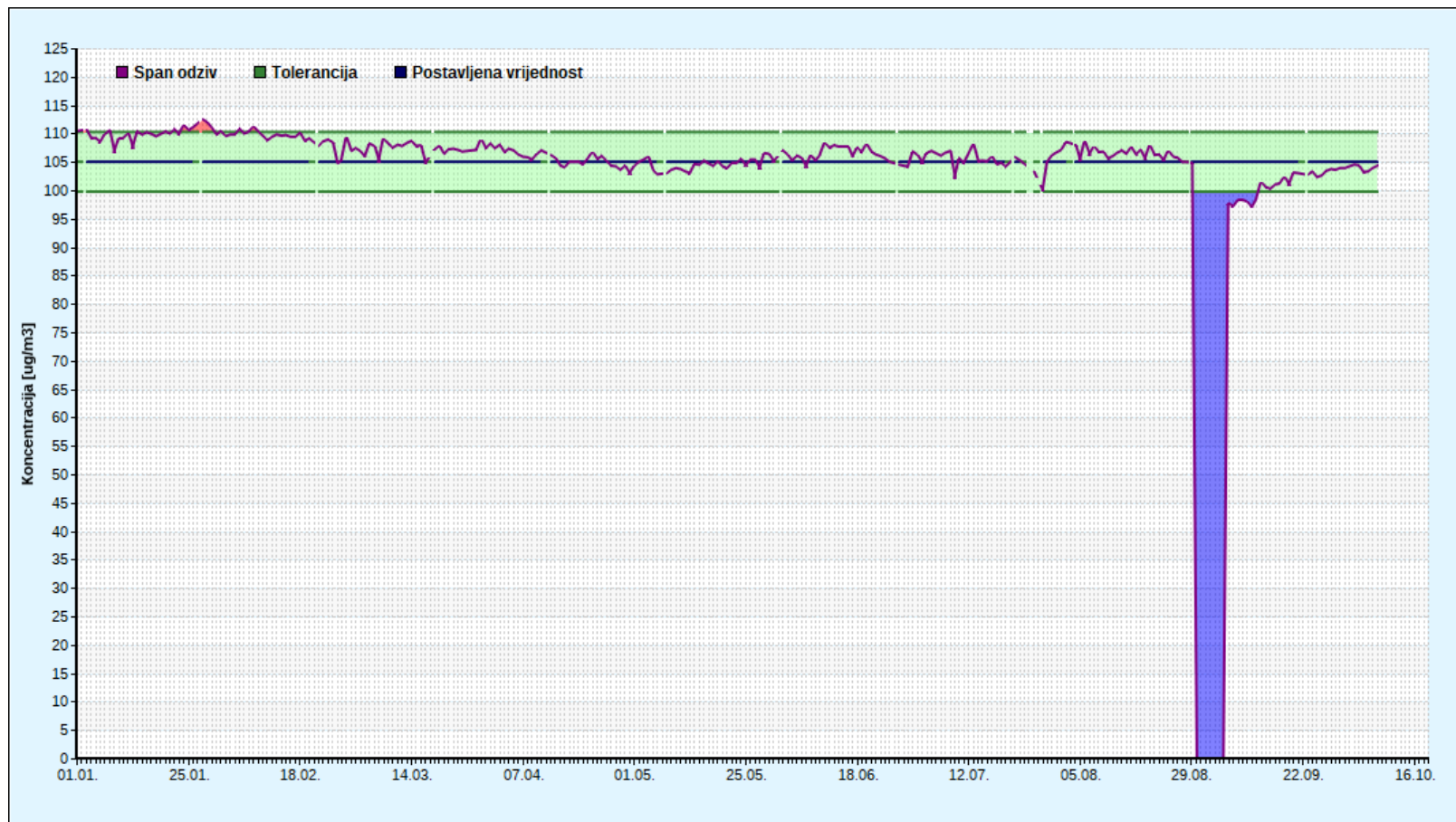
6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Postupci kontrole kvalitete na postajama



6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Postupci kontrole kvalitete na postajama



6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Umjeravanje i testovi u laboratoriju

Nakon svakog godišnjeg servisa ili nakon većih serviserskih zahvata na instrumentu u umjernom laboratoriju obavlja se umjeravanje i testiranje instrumenta. Takva testiranja, kao i podaci o kontroli kvalitete u postaji zajedno s podacima dobivenima tijekom provođenja testova za tipsko odobrenje koriste se za izračunavanje mjerne nesigurnosti koje se provodi svake godine. Testovi radnih karakteristika osmišljeni su na osnovi normiranih mjernih metoda. Također su za izvedene testove, u normama za pojedine metode, dane granice prihvatljivosti koje moraju biti zadovoljene.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Takvi postupci uobičajeno se sastoje od:

- umjeravanja certificiranim ili primarnim standardima
- “lack of fit“ testa u tri ili četiri točke i zero plinu
- testa standardne devijacije ponovljivosti
- testa kratkotrajnog odmaka.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Radi osiguranja i kontrole kvalitete razvija se dokumentacija koja opisuje postupke te utvrđuje dokumente koji dokumentiraju redovito provođenje postupaka.

Provođenje postupaka treba osigurati ispravno funkcioniranje opreme kako u tehničkom, tako i u analitičkom smislu, omogućiti predviđanje mogućih problema te njihovo izbjegavanje ili otklanjanje u najkraćem mogućem roku.

Svi obavljeni postupci trebaju biti kvalitetno dokumentirani i čuvani sukladno zakonskoj i normativnoj regulativi.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

6. MJERNA NESIGURNOST

Na osnovi podataka iz tipskog odobrenja, laboratorijskih testova i testova na postaji izračunava se mjerna nesigurnost za podatke iz razdoblja za koje se izvještava u godišnjem izvješću u obliku proširene mjerne nesigurnosti za najniže definirano vrijeme usrednjavanja pri graničnoj vrijednosti U_c , apsolutna proširena mjerna nesigurnost za isto vrijeme usrednjavanja pri graničnoj vrijednosti U_c i relativna mjerna nesigurnost U_c , rel. mjernu nesigurnost treba izraziti za svaki pojedini instrument u mreži.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

MJERNA NESIGURNOST

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

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

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

PROCJENA MJERNE NESIGURNOSTI na razini GV za APMA-370 analizatore


Mjerna nesigurnost na razini GV za **APMA 370 ZAJ**

Mjerna postaja /

Br. testa iz EN 14626	Oznaka iz EN 14626	Standardna mjerna nesigurnost zbog...	Rezultati iz testova RK	Testovi obavljeni	9.9.2017.
				u (p) (μmol/mol)	u ² (p)
1	(u _{r,z})	ponovljivosti na zero plinu	134/2017	0,0010	0,0000
2	(u _{r,i})	ponovljivosti na graničnoj vrijednosti za 8 h GV*	134/2017	0,0007	
3a	(u _i)	Lack of fit test za 8 h GV	134/2017	0,0271	0,0007
4	(u _{gp})	utjecaja varijabilnosti tlaka uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 38	0,012	0,0001
5	(u _{gt})	utjecaja varijabilnosti temperature uzorkovanog plina	Tip. odobrenje Tablica 38	0,024	0,0006
6	(u _{st})	utjecaja varijabilnosti temperature okolnog zraka	Tip. odobrenje Tablica 38	-0,1823	0,0332
7	(u _v)	utjecaja varijabilnosti napona el. struje	Tip. odobrenje Tablica 38	0,028	0,0008
8a	(u _{H2O})	prisutnosti vodene pare na graničnoj vrijednosti za 8 h GV	Tip. odobrenje Tablica 38	0,3261	0,1063
8b,c,d	(u _{int})	Interferirajućih tvari (pozitivna int. – negativna int.)	Tip. odobrenje Tablica 38	0,4051	0,1641
9	(u _{av})	efekta usrednjavanja	Tip. odobrenje Tablica 38	0,0621	0,0039
10	(u _r)	reproducibilnost*	Tip. odobrenje Tablica 38	0,0052	0,00003
11	(u _{d,l,z})	dugotrajnog pomaka na zero plinu	Tip. odobrenje Tablica 38	0,0993	0,0099
12	(u _{d,l,v})	dugotrajnog pomaka na graničnoj vrijednosti za 8 h GV	Tip. odobrenje Tablica 38	0,0268	0,0007
21	(u _{cg})	kalibracijskog plina na 8 h GV	134/2017	0,1592	0,0253
Kvadrat složene mjerne nesigurnosti $u^2 = \sum u^2(p)$					0,35
Složena mjerna nesigurnost na 8 h GV $u_{GV} = \sqrt{u^2}$ (μmol/mol)					0,59
Proširena mjerna nesigurnost na 8 h GV $U_{GV} = u \cdot k$ (k=2) (μmol/mol)					1,18
Relativna mjerna nesigurnost na 8 h GV $U_{GV,rel} = (U_{GV}/8,6) \cdot 100$ (%)					13,67
Regulatorno tražena relativna mjerna nesigurnost na 8 h GV (%)					15

* uzeta reproducibilnost jer je veća od ponovljivosti

ZAKLJUČAK	Kvaliteta mjerenja s obzirom na ciljanu kvalitetu mjerenja -	zadovoljava
------------------	--	--------------------

DATUM		
9.9.2017.		

eLAB-PI-101.Ex1/1

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Mjerne nesigurnosti izračunavaju se u skladu s dokumentima ENV 13005, Guide to the expresion of uncertainty in measurement i EN ISO 14956:2002 Air quality, Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty te CEN-normama za pojedine polutante.

7. IZVJEŠĆA O MJERENJIMA

Laboratorij koji obavlja mjerenja u određenoj mreži tijekom godine o radu mreže te rezultatima mjerenja obavještava koordinatora mreže putem ratifikacijskih izvješća.

Isto tako, na kraju mjernog razdoblja od jedne godine koje je određeno regulativom laboratorij prilaže godišnje izvješće.

6.2 QA/QC PLAN MREŽE

Ratifikacijsko izvješće

Ratifikacijsko izvješće periodičko je izvješće u kojem laboratorij izvještava koordinatora ili vlasnika mreže o svim aspektima rada mreže te ratificira mjerne podatke za određeni period. Takva izvješća izrađuju se najčešće za vremenski period od jednog do tri mjeseca, ovisno o zahtjevima vlasnika mreže. Nisu obavezna i stvar su ugovora.

Godišnje izvješće

Izrađuje se po završetku perioda od jedne godine.

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Automatski instrumenti za praćenje kvalitete zraka zahtijevaju striktnu kontrolu kvalitete mjerenja. Jedan od najvažnijih postupaka osiguranja kvalitete jest i redovito umjeravanje i testiranje instrumenata. Umjeravanje se obavlja na postajama i u umjernim laboratorijima. Umjerni laboratoriji trebaju osigurati i dokumentirati točnost i sljedivost mjernih podataka te omogućiti izražavanje mjerne nesigurnosti na razini graničnih vrijednosti za svaki pojedini instrument u mreži. Samo uz kvalitetnu suradnju mjernog i umjernog laboratorija (uz podršku servisnog tima) može se doseći izuzetno zahtjevna regulatorna ciljana kakvoća podataka.

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Umjeravanje instrumenata i mjerna sljedivost

Umjeravanje instrumenata obavlja se periodički. CEN-norme zahtijevaju umjeravanje instrumenata na postajama svaka tri mjeseca. Taj se postupak obavlja uz pomoć certificiranih plinskih cilindara (CRM certified referent material CRM) u dvije točke (nula i tzv. span koji predstavlja koncentraciju od 70 do 80% maksimuma certificiranog mjernog područja) što osigurava sljedivost.

Također je potrebno nakon svakog većeg zahvata u instrument (veći popravci, godišnji servis) obaviti i kalibraciju u laboratoriju nakon koje slijede testovi radnih karakteristika instrumenta propisani istim normama.

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Najčešći i najkorisniji testovi su tzv. „**LACK OF FIT**“ test (koji predstavlja test linearnosti i najčešće se izvodi u 5 točaka unutar mjernog područja), test „**STANDARDNE DEVIJACIJE PONOVLJIVOSTI**“ (koji provjerava ponovljivost instrumenta) i test „**KRATKOTRAJNOG ODMAKA**“ (**SHORT TERM DRIFT**) kojim se provjerava stabilnost mjerenja u kratkom periodu. Ukoliko instrument nakon umjeravanja zadovolji normom propisane kriterije za gore navedene testove i ukoliko je za umjeravanje osigurana sljedivost, tako pripremljen instrument spreman je za mjerenja u postaji. Umjeravanja u laboratorijima obavljaju se također uz pomoć sljedivih referentnih materijala.

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

“lack of fit” testa u tri ili četiri točke i zero plinu

IZRAČUN NELINEARNOSTI

1. Zadane koncentracije

% mjernog područja	c(CO) _{an}	c(CO) _{ref}
0	0,01	0,00
20	17,27	17,20
60	51,79	51,90
80	68,35	68,30
95	81,00	81,80

2. Izračun A i B

$$Y_i = A + B * X_i$$

$$B = 1,0068$$

$$A = -0,1402$$

3. Izračun regresijskih odstupanja

(y) _i c	A+Bc	r _c	r _{c,rel}	ABS
0,01	-0,13	0,13	N/A	
17,27	17,25	-0,05	-0,29%	0,29%
51,79	52,00	-0,10	-0,19%	0,19%
68,35	68,67	-0,37	-0,55%	0,55%
81,00	81,41	0,39	0,48%	0,48%

4. Odstupanja

najveće odstupanje X_i= 0,55% %

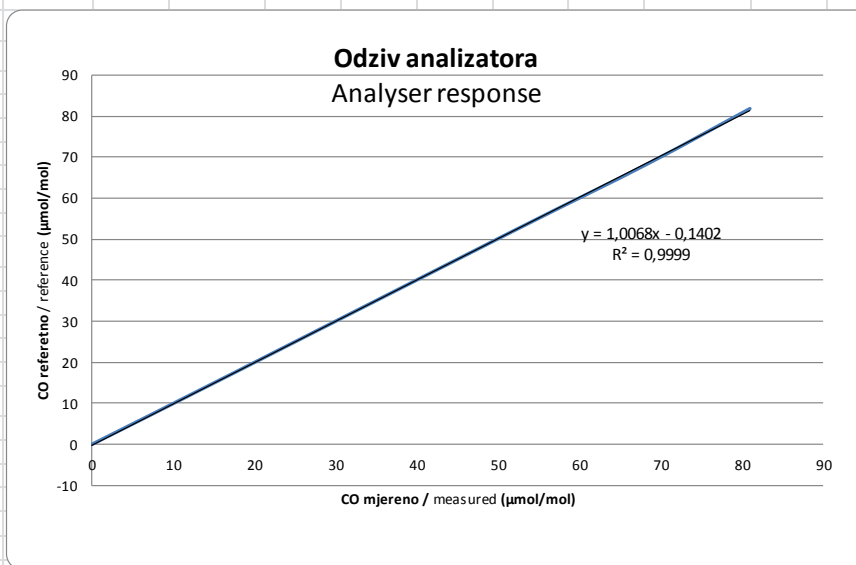
odstupanje na nuli X_{i,z}= 0,13 ppm

5. Izračun standardne mj. nesigurnost na satnoj graničnoj vrijednosti

jednadžba E.11 $u_{i,lh} = \frac{r_{max}}{100} \cdot \frac{l_h}{\sqrt{3}}$

parametar	vrijednost
r _{max}	0,55%
8lh=	8,6
u _{i,lv}	0,027

HRN EN 14626:2012



6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

test standardne devijacije ponovljivosti

PONOVLJIVOST na nulom plinu i koncentraciji raspona

STANDARDNO ODSTUPANJE PONOVLJIVOSTI

broj mjerenja	x _i (ppm)			CO (95%)	broj mjerenja	x _i (ppm)	
	CO (20%)	CO (60%)	CO (span)			CO (0%)	
1	17,3	51,8	68,4	80,99	1	0,0	0,0
2	17,3	51,8	68,4	80,97	2	0,0	0,0
3	17,3	51,8	68,4	80,98	3	0,0	0,0
4	17,3	51,8	68,3	80,99	4	0,0	0,0
5	17,3	51,8	68,3	81,03	5	0,0	0,0
6	17,3	51,8	68,4	80,98	6	0,0	0,0
7	17,3	51,8	68,4	80,98	7	0,0	0,0
8	17,3	51,8	68,3	81,02	8	0,0	0,0
9	17,3	51,8	68,3	81,01	9	0,0	0,0
10	17,3	51,8	68,4	81,02	10	0,0	0,0
11	17,3	51,8	68,4		11	0,0	0,0
12	17,3	51,8	68,3		12	0,0	0,0
13	17,3	51,8	68,3		13	0,0	0,0
14	17,3	51,8	68,3		14	0,0	0,0
15	17,3	51,8	68,3		15	0,0	0,0
16	17,3	51,8	68,3		16	0,0	0,0
17	17,3	51,8	68,3		17	0,0	0,0
18	17,3	51,8	68,3		18	0,0	0,0
19	17,3	51,8	68,3		19	0,0	0,0
20	17,3	52,0	68,3		20	0,0	0,0
avg	17,27	51,80	68,34	81,00	avg	0,00	
SD	0,009	0,048	0,021	0,023	SD	0,004	
RSD	0,05%	0,09%	0,03%	0,03%			

MJERNA NESIGURNOST ZBOG PONOVLJIVOSTI

1. nesigurnosti zbog ponovljivosti analizatora

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

u_r - nesigurnost zbog ponovljivosti
 s_r - ponovljivost
 n - broj mjerenja
 i - točka mjerenja (s-span; z-nula)

	0	17,2	51,9	68,3	81,8
	0,001	0,002	0,011	0,005	0,007

$$u_{r,s} = 0,00459$$

$$u_{r,z} = 0,00091$$

$$u_{r,20\%} = 0,00200$$

2. nesigurnosti zbog ponovljivosti koje se izražavaju u godišnjem izvješću

HRN EN 14626:2012

$$u_{r,1h} = \frac{s_{r,1h}}{\sqrt{m}}$$

kod satne granične vrijednosti (ppm)

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

kod nule (ppm)



INZRAK

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Nacionalni referentni laboratorij je dužan osigurati mjernu sljedivost za uređaje za automatsko praćenje kakvoće zraka u Državnoj mreži. (2008/50/EC Art. 3 Ann. I C)

Sljedivost do SI standarda se postiže upotrebom:

- primarnih standarda plinova (PRM) ili plinova certificiranih u akreditiranim laboratorijima (CRM)
- umjeravanjem kalibratora u akreditiranim umjernim laboratorijima
- redovnim interkomparacijskim mjerenjima sa referentnim laboratorijskim instrumentima u organizaciji JRC (Ref. Lab EU) – WHO - AQUILA

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Nekoliko istaknutih institucija od kojih hrvatski RL osiguravaju mjernu sljedivost:

ČMI

Brno

NMI

Delft

Linde

Prag

UBA

Beč

NPL

London

LNI

Geneve

FMI

Helsinki

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

umjeravanja certificiranim ili primarnim standardima

EKONERG • Umjerni laboratorij • Koranska 5, HR-10000 Zagreb
Tel: +385 (0)1 6000-111, Faks: +385 (0)1 6171-560


POPIS REFERENTNIH PLINOVA



IMISIJE Stanje: 2017-07-03

	Plin	Oznaka	Broj boce	Broj certifikata	Valjanost certifikata (do)	Koncentracija u boci (%vol/ppm/ppb)	Mjerna nesigurnost (%vol/ppm/ppb)
1.	CO	RPI-CO/14128	8140862	Linde, 34/17	2018-02-09	14128 ppm	58 ppm
2.	SO ₂	RPI-SO ₂ /100.4	8157894	Linde, 258/16	2017-12-14	100,38 ppm	0,94 ppm
3.	NO	RPI-NO/199.5	8141331	Linde, 31/17	2018-02-09	199,5 ppm	3,2 ppm
4.	H ₂ S	RPI-H ₂ S/100.0	NG646	NPL, 2016020330	2018-04-14	100,1 ppm	1,1 ppm
5.	BTX	RPI-BTX/12.14	D090592	NPL, 2015010056	2017-03-13	12,14 ppm	0,24 ppm
6.	C ₆ H ₆	RPI-C ₆ H ₆ /9.15	D834760	OMSZ, 188/2015	2016-11-10	9,15 ppm	0,36 ppm
7.	BTX	RPI-BTX/1.4	A4103	OMSZ, 128/2017	2018-06-01	1,38 ppm	0,075 ppm
8.	BTX	RPI-BTX/12	9690D	OMSZ, 129/2017	2018-06-06	14,37 ppb	0,78 ppb
9.	CH ₄	RPI-CH ₄ /10000	245306	BOC, 2573499	2020-03-05	10300 ppm	206 ppm
10.	NH ₃	RPI-NH ₃ /330	245303	BOC, 2574341	2017-03-31	330 ppm	6,6 ppm

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

umjeravanja certificiranim ili primarnim standardima

THE LINDE GROUP 

Linde Gas a.s.
Specialty Gases Laboratory
Accreditation ČIA No. 2316
for Gas Mixtures
(ČSN EN ISO/IEC 17025:2005)
U Technoglynu 1324
198 00 Praha 9
tel.: +420 272 100 223

Certificate of Analysis No. 258/16

Customer: Linde Gas a.s.
U Technoglynu 1324
198 00 Praha 9
Commission: 103000443107

Gas mixture: SO₂, balance N₂
Cylinder: AL 101
Cylinder No.: 8157894

Traceability: traceability of the measurement is accomplished by comparison to primary gravimetric standard ČMI and is expressed as mol/mol.


Measurement results


Component	Nominal value (mol/mol)	Uncertainty ⁽¹⁾ (mol/mol)	Measurement Method	Identification of CRM
SO ₂	0,00010038	0,00000094	PP4.01.004	80027/99/16

⁽¹⁾The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor $k=2$, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with Dokument EA 402.

Date of receipt of calibration item: 2.12.2016
Laboratory temperature: (24 ± 4)°C
Measuring date: 5.12.2016
Measured by: Ing. Šmejkal
Date of authorisation: 15.12.2016


Ing. Jan Šmejkal
Senior manager of laboratory


Signature: 



The content of this certificate is allowed to be published complete only.

Form 2444/G A 2007.08 Page 1 of 1

 NATIONAL PHYSICAL LABORATORY
Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222

 U.K.A.S.
4002

Certificate of Calibration

PRIMARY REFERENCE GAS MIXTURE

Cylinder Number: D09 0569

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

CUSTOMER: EKONERG
ADDRESS: Energy and Environmental Protection Institute, Department for Measurement and Analytics, Laboratory for Air Pollution, Koranska ulica 5, Zagreb, 10000, Croatia

CALIBRATION DATE: 04 April 2014

AMOUNT FRACTIONS:

Component	Amount Fraction / (nmol/mol)
Benzene	12.15 ± 0.25
Toluene	12.31 ± 0.31
Ethylbenzene	11.62 ± 0.30
m-xylene	12.21 ± 0.31
p-xylene	11.75 ± 0.30
o-xylene	12.30 ± 0.31
Nitrogen	Balance

The reported expanded uncertainties are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor $k = 2$, providing a coverage probability of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

METHODS: Preparation: gravimetry; Analysis: gas chromatography (FID)

TRACEABILITY: The values on this certificate are traceable to NPL Primary Standards

EXPIRY: Certificate valid for 2 years from the date of issue

PRESSURE: Fill pressure: 100 bar; Minimum utilisation pressure: 10 bar


STORAGE: No special precautions are required

HANDLING: Refer to ISO 16664


OUTLET: DIN 477 No. 1 valve


INTENDED USE: Calibration standard

Reference: 2014010105-2 Date of issue: 08 April 2014

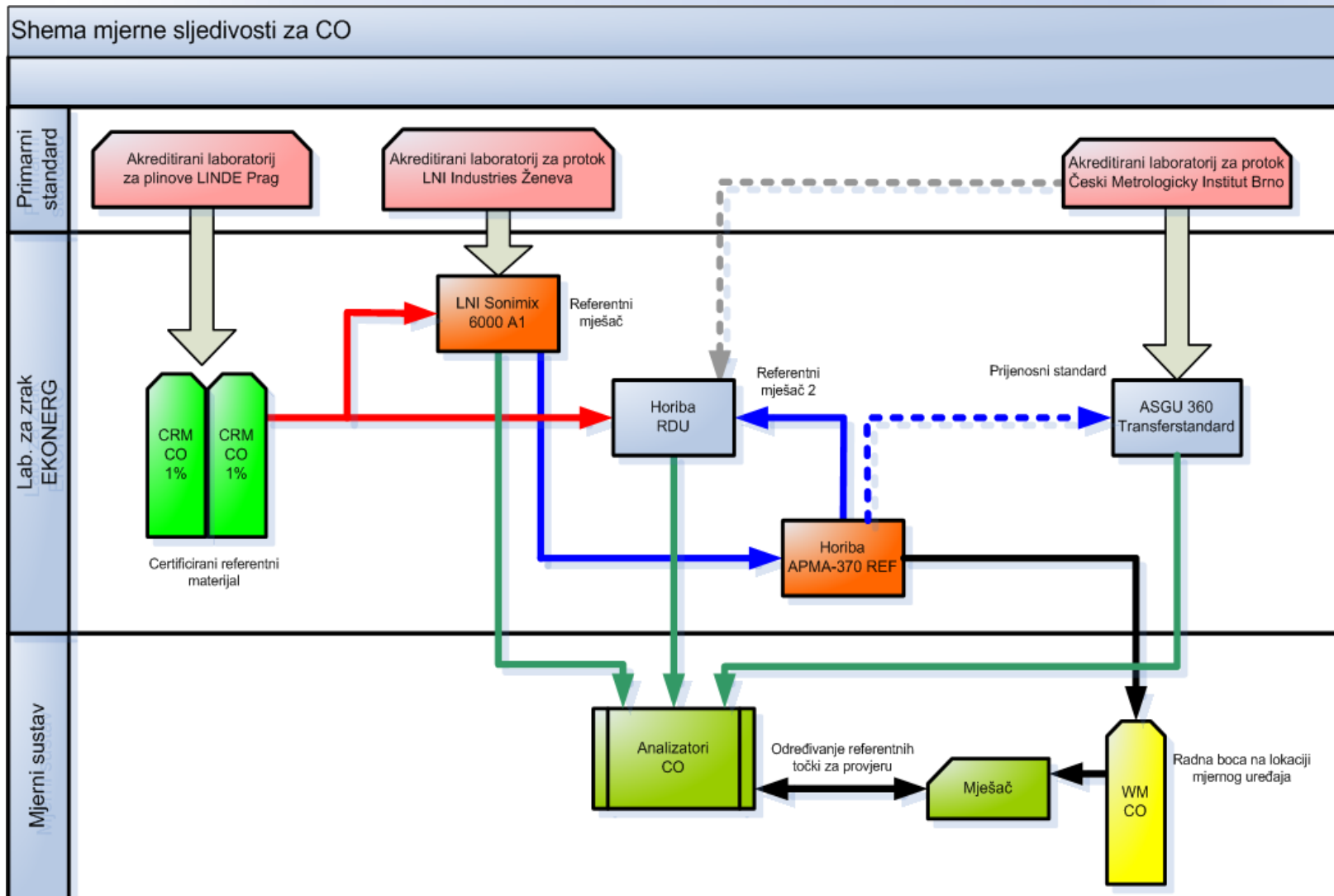
Signed:  (Authorised Signatory)

Name: Dr P J Brewer (on behalf of NPLML)

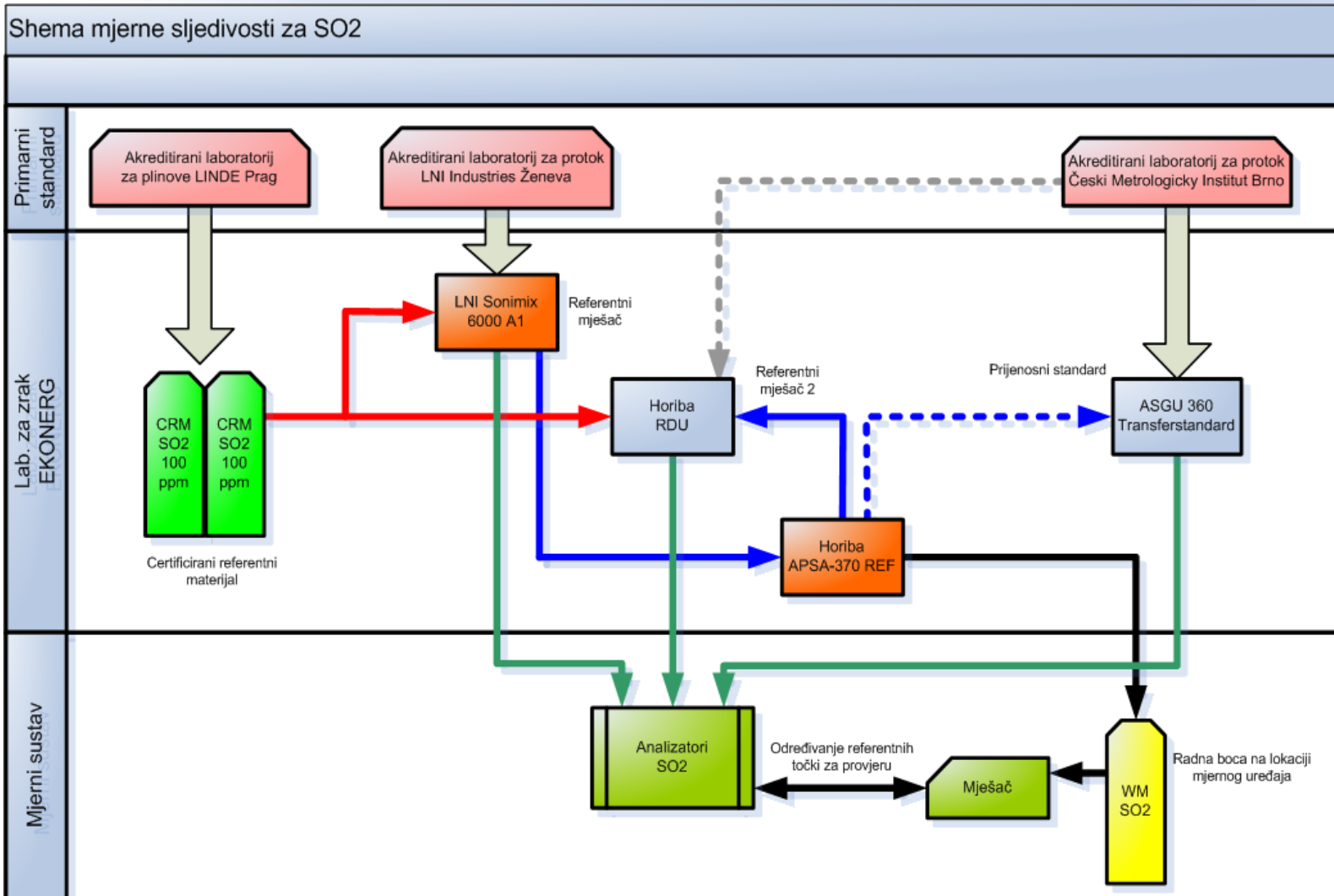
Checked by:  Page 1 of 1

 This certificate is consistent with the capabilities that are included in Appendix C of the MRA drawn up by the CIPM. Under the MRA, all participating institutes recognise the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C. (for details see <http://www.bipm.org>.)

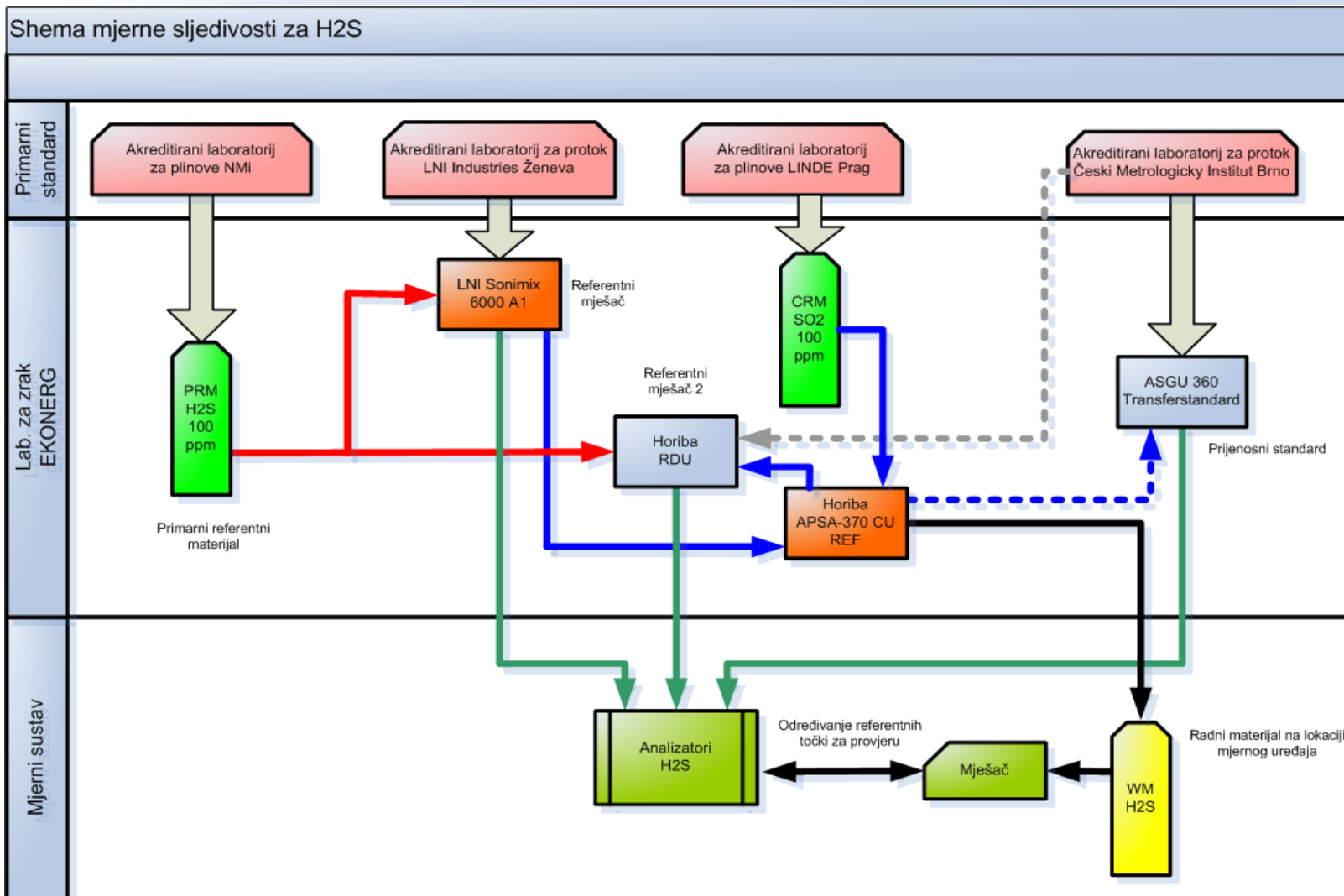
6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI



6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI



6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI



6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

**Samo sljedivim instrumentima postizemo
validne rezultate!!!!**

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI



6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)

Quality assesment

Interkomparacijska mjerenja predstavljaju dodatni postupak za osiguranje i provjeru točnosti i sljedivosti mjerenja (Quality assesment).

Ona su zapravo mjerenja istog plina u više laboratorija u isto vrijeme. Za plinovite polutante organiziraju se u laboratorijskim uvjetima.

Uz pomoć posebno konstruiranih sustava omogućuje se istovremeno mjerenje neke onečišćujuće tvari poznatih koncentracija.

6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)

Interkomparacije predstavljaju najvišu razinu u procesu harmonizacije mjerenja i u Europi ih organizira Europska komisija (putem svog referentnog laboratorija za kakvoću zraka ERLAP) u suradnji sa Svjetskom zdravstvenom organizacijom. Svaki nacionalni referentni laboratorij članica Europske unije dužan je uspješno obaviti interkomparacijska mjerenja sa svojim referentnim instrumentima minimalno jednom u tri godine. Nacionalni referentni laboratoriji zatim organiziraju takve interkomparacije za laboratorije u svojim zemljama.

6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)

IE ERLAP JRC, Ispra – 2008

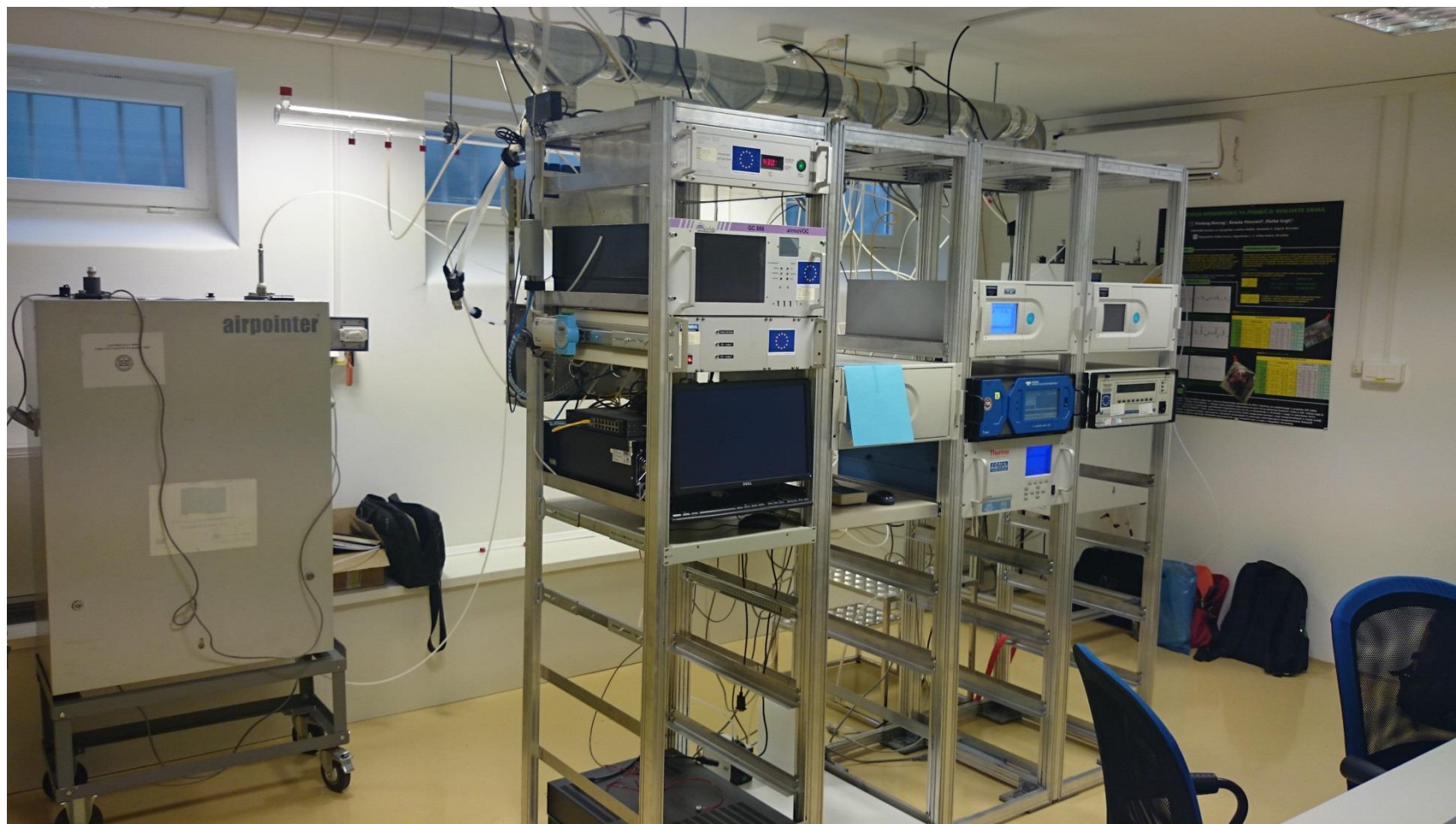


6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)

EKONERG, Zagreb –2014



6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)



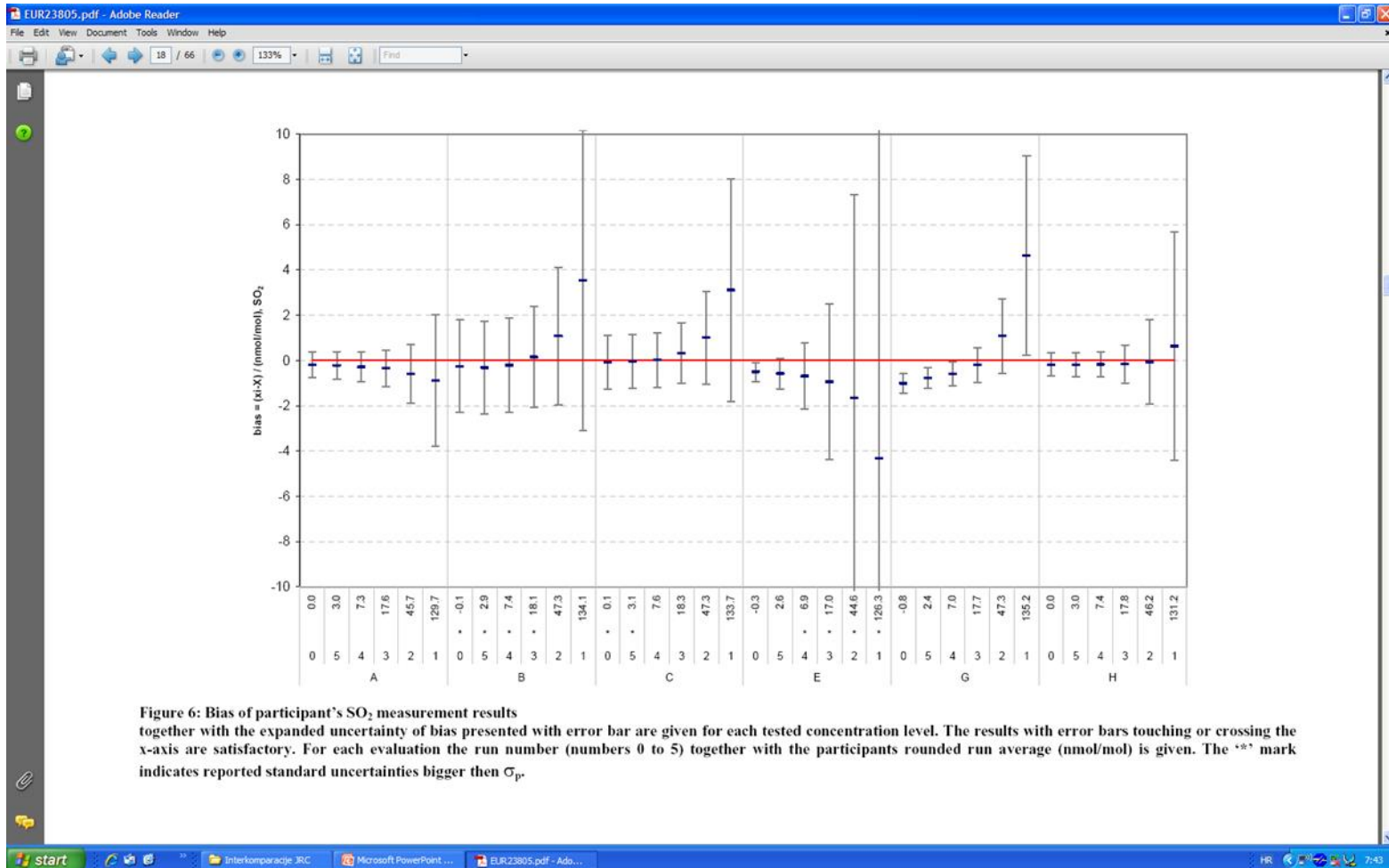
6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)



6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)

Nakon završetka mjerenja uspoređuju se i analiziraju mjerni podaci svakog laboratorija. Rezultati mjerenja svakog laboratorija moraju zadovoljiti određene kriterije u pogledu točnosti mjerenja i u pogledu izražene mjerne nesigurnosti za svaku mjerenu koncentraciju.

6.4 MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE (ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI LABORATORIJA)



6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Rezultati IS 01/2014. za CO														
Lab.	Konc. (X)	Izvešteni podaci						Statistički podaci				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	0,090			0,600	1,200		0,090		0,862	0,075	0,090	a2	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,500	13,260	13,670	0,280	0,560	4,16%	13,477	0,206	0,096	0,063	0,047	a1	
	c2 / 9,009	9,000	9,110	9,350	0,180	0,360	3,93%	9,153	0,179	0,404	0,295	0,144	a1	
	c3 / 4,431	4,190	4,330	4,560	0,100	0,200	4,59%	4,360	0,187	-0,319	-0,272	-0,071	a1	
B	c0 / 0	-0,010			0,059	0,118		-0,010		-0,287	-0,257	-0,030	a1	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,214	13,191	13,189	0,326	0,652	4,94%	13,198	0,014	0,034	0,023	0,017	a1	
	c2 / 9,009	8,815	8,813	8,809	0,218	0,436	4,95%	8,812	0,003	-0,100	-0,073	-0,036	a1	
	c3 / 4,431	4,295	4,303	4,299	0,118	0,236	5,49%	4,299	0,004	-0,408	-0,376	-0,091	a1	
C	c0 / 0	-0,085			0,250	0,500		-0,085		-0,814	-0,169	-0,085	a2	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,875	13,846	13,820	0,625	1,249	9,02%	13,847	0,028	0,855	0,311	0,417	a2	
	c2 / 9,009	9,139	9,131	9,127	0,412	0,824	9,02%	9,132	0,006	0,346	0,139	0,123	a2	
	c3 / 4,431	4,203	4,194	4,206	0,189	0,379	9,02%	4,201	0,006	-1,032	-0,555	-0,230	a1	
D	c0 / 0	0,049			0,053	0,107		0,049		0,469	0,399	0,049	a1	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,302	13,283	13,275	0,225	0,450	3,39%	13,287	0,014	-0,294	-0,216	-0,143	a1	
	c2 / 9,009	8,868	8,875	8,846	0,166	0,332	3,75%	8,863	0,015	-0,409	-0,311	-0,146	a1	
	c3 / 4,431	4,321	4,327	4,329	0,079	0,158	3,65%	4,326	0,004	-0,473	-0,456	-0,105	a1	
E	c0 / 0	-0,048			0,240	0,480		-0,048		-0,460	-0,099	-0,048	a2	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,601	13,590	13,595	0,613	1,226	9,02%	13,595	0,006	0,339	0,125	0,165	a2	
	c2 / 9,009	9,278	9,262	9,259	0,418	0,836	9,02%	9,266	0,010	0,721	0,286	0,257	a2	
	c3 / 4,431	4,406	4,351	4,352	0,197	0,394	9,02%	4,370	0,031	-0,275	-0,143	-0,061	a1	
F	c0 / 0	-0,024			0,092	0,184		-0,024		-0,230	-0,124	-0,024	a1	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,300	13,281	13,270	0,137	0,274	2,06%	13,284	0,015	-0,300	-0,262	-0,146	a1	
	c2 / 9,009	8,859	8,860	8,867	0,095	0,190	2,14%	8,862	0,004	-0,412	-0,385	-0,147	a1	
	c3 / 4,431	4,275	4,279	4,285	0,055	0,110	2,57%	4,280	0,005	-0,679	-0,752	-0,151	a1	
G	c0 / 0	-0,030			0,050	0,100		-0,030		-0,287	-0,257	-0,030	a1	zadovoljava
	c1 / 13,400	13,450	13,450	13,440	0,269	0,538	4,00%	13,447	0,006	0,034	0,023	0,017	a1	
	c2 / 9,009	8,970	8,970	8,980	0,179	0,358	3,99%	8,973	0,006	-0,100	-0,073	-0,036	a1	
	c3 / 4,431	4,340	4,340	4,340	0,087	0,174	4,01%	4,340	0,000	-0,408	-0,376	-0,091	a1	

6.3 MJERNA SLJEDIVOST I UMJERNI LABORATORIJI

Quality assesment



AKREDITACIJA HRN EN ISO/IEC 17025

- Unutrašnja neovisna ocjena 1 godišnje
- HAA ocjena 1 godišnje
- Reakreditacija svakih 5 godina



EKONERG

Institut za energetiku i zaštitu okoliša



HVALA NA PAŽNJI