



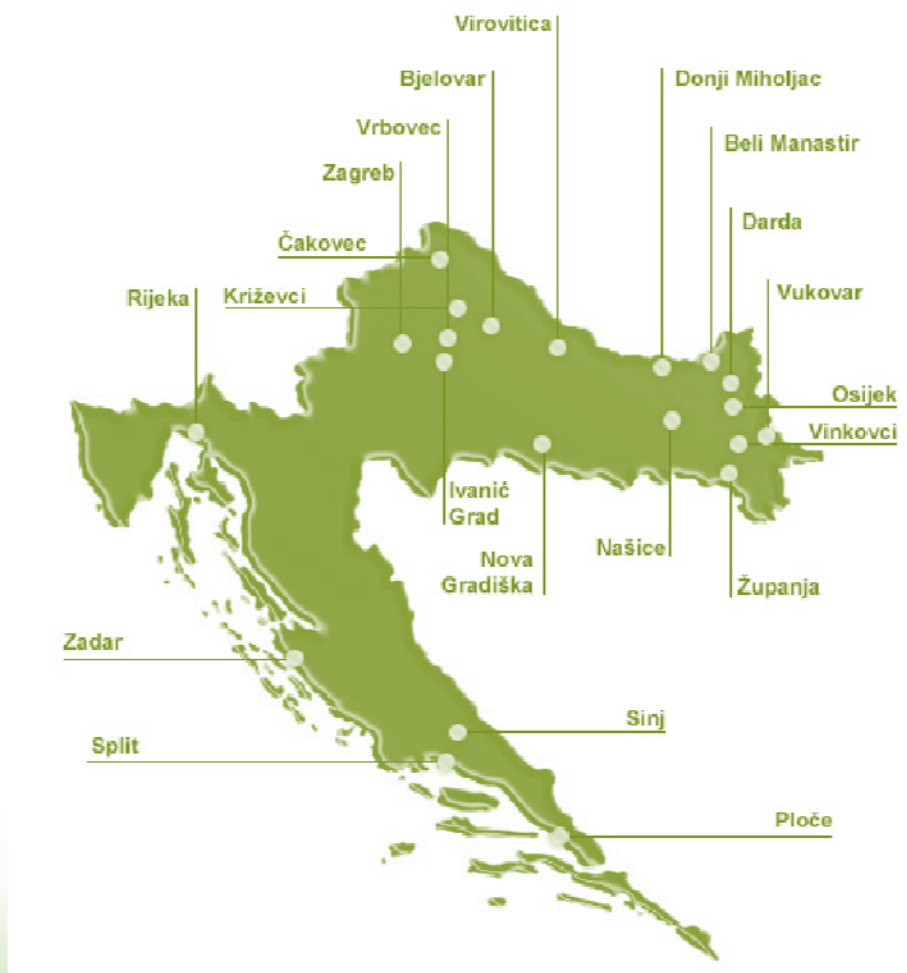
# Croatiakontrola

## PROCJENA MJERNE NESIGURNOSTI UZORKOVANJA

Voditelj Odjela za otpad i otpadne vode

Mario Ančić dipl. ing.

# O NAMA



- kontrolna kuća za kontrolu kakvoće i količine robe
- kontrolna kuća za ispitivanje geografskog porijekla
- ispitivanje hrane, vode za piće, gnojiva, predmeta opće uporabe, kozmetike, podzemne, površinske i otpadne voda, tla i otpada
- registrirani u RH 2. svibnja 1991.
- Zagreb - Uprava i središnji laboratorij
- Poslovni centri – pokrivenost područja cijele RH

# OSIGURANJE KVALITETE

Akreditacije i certifikati:

1. CROATIAKONTROLA - HRN EN ISO 9001 (DNV)
2. CROATIAKONTROLA PC Laboratorij - HRN EN ISO 17025 (HAA)
3. CROATIAKONTROLA – inspekcijsko tijelo - HRN EN ISO/ICO 17020 (HAA)
4. CROATIAKONTROLA – certifikacijsko tijelo - HRN EN 45011 (HAA)



**Croatiakontrola**

# METODE UZORKOVANJA

- voda za piće\* – HRN ISO 5667-5
- otpadna voda\* – HRN ISO 5667-10
- podzemna voda – HRN ISO 5667-11
- tlo – HRN ISO 10381
- otpad – HRN EN 14899
- mikrobiologija, površina\* – HRN ISO 18593
- mikrobiologija, meso – HRN EN ISO 17604

\*akreditirane metode

# Priprema akreditacije uzorkovanja

- da li postoji potreba za akreditacijom (zahtjevi naručitelja, povećanje kvalitete ispitivanja, izražavanje mjerne nesigurnosti)
- da li poznajemo/imamo norme koje želimo akreditirati
- da li raspolažemo sa odgovarajućim osobljem (laboratorijsko i terensko osoblje)
- da li imamo potrebnu opremu (potopna pumpa, mjerač protoka, razdjeljivač uzoraka...)
- da li smo izradili potrebnu dokumentaciju (radne upute, zapisi o uzorkovanju, kontrolne karte...)

# Osoblje

## Laboratorijsko osoblje

- izrada dokumentacije (radne upute metoda, radne upute opreme)
- edukacija (osposobljavanje djelatnika za uzorkovanje)
- izrada plana/programa uzorkovanja (mjesečni, godišnji)
- priprema spremnika (plastična, staklena boca)
- kontrola kvalitete (slijepe probe, provjere utjecaja ambalaže)
- validacija uzorkovanja (mjerna nesigurnost)

## Terensko osoblje

- kontakt s kupcima (na terenu)
- uzorkovanje (prema radnim uputama)
- vođenje zapisa (ispunjavanje zapisnika, kontrola temperature hladnjaka)
- održavanje opreme (čišćenje, provjera ispravnosti)
- terenska mjerenja (pH, slobodni klor, kisik)
- postupanje s uzorcima (obilježavanje, konzerviranje)
- dostava uzoraka u laboratorij

# Oprema

- terenska dokumentacija (plan uzorkovanja, mape, zapisi)
- oprema za uzimanje uzoraka (potopna pumpa, mjerač protoka, agregat, rukavice, štap, kantice)
- spremnici za uzorke (boce, karnistri, vrećice)
- kontrola kvalitete uzorkovanja (terenske slijepe probe, provjera ambalaže)
- zaštitna i sigurnosna oprema (destilirana voda, deterdženti, spužva, papirnati ručnici, kutija prve pomoći, eksplozimetar)
- oprema za filtriranje, konzerviranje uzoraka (filtri, aparatura za filtriranje)
- mjerna oprema (pH metar, konduktometar, oksimetar, fotometar)
- oprema za transport uzoraka (gajbe, hladnjaci, ulošci za hlađenje)

Oprema	Provjera	Oprema	Provjera
<b>Terenska dokumentacija</b>		Deterdžent	
Plan uzorkovanja		Spužva	
Mapa lokacije		Papirnati ručnici	
Zapisi o uzorkovanju		Kutija prve pomoći	
<b>Oprema za uzimanje uzorka</b>		Eksplozimetar	
Potopna pumpa		<b>Oprema za filtriranje</b>	
Agregat		Filtri	
Mjerač protoka		Aparatura za filtraciju	
Rukavice		<b>Mjerna oprema</b>	
Posuda za uzimanje uzoraka		pH metar	
Štap za posudu		Konduktometar	
<b>Ambalaža za uzorke</b>		Oksimetar	
Plastična boca 1000 ml		Fotometar	
Staklena boca 500 ml		<b>Dodatna oprema</b>	
Staklena boca 1000 ml		Kramp	
Staklena boca (tamno staklo)		Čekić	
Plastične vrećice		Fotoaparat	
<b>Kontrola kvalitete uzorkovanje</b>		Oprema za dezinfekciju	
Terenska slijepa proba		<b>Transport uzorka</b>	
Slijepa proba ambalaže		Prijenosni hladnjaci	
<b>Zaštitna i sigurnosna oprema</b>		Ulošci za hlađenje	
Destilirana voda		Nosači	



# Spremnici za uzorke

Ambalaža - staklena, plastična (HRN ISO 5667-2, HRN ISO 5667-3)

- smanjiti kontaminaciju uzorka
- kemijska i biološka inertnost materijala
- otpornost na visoke/niske temperature
- otpornost na lomljenje
- odgovarajući volumen

Parametar	Vrsta posude	Volumen uzorka (ml)	Tehnika konzerviranja	Maksimalni preporučeni period prije početka analize
Biokemijska potrošnja kisika (BPK)	P ili G	1000 Napuniti posudu da nema zraka	Ohladiti između 1°C i 5°C	24 sata
Deterdženti anionski	G, isprana metanolom	500	Zakiseliti uzorak na pH 1 do 2 s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i ohladiti između 1°C i 5°C	2 dana
Fenolni indeks	G	1 000	Inhibirati biokemijsku reakciju dodavanjem CuSO <sub>4</sub> i zakiseliti s H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> na pH < 4	21 dan
Nikal	P prano u kiselini G prano u kiselini	100	Zakiseliti uzorak na pH 1 do 2 s HNO <sub>3</sub>	1 mjesec

# Zapisi o uzorkovanju

Zapisi o uzimanju uzoraka moraju sadržavati

- podatke o kupcu (naziv, adresa)
- mjesto uzorkovanje (broj kontrolnog okna, oznaka pjezometra, oznaka slavine)
- datum i vrijeme početka/kraja uzorkovanja
- metoda konzerviranja uzorka
- podaci o terenskim mjerenjima (temperatura vode, temperatura zraka)
- protok otpadne vode / dubina vodnog lica podzemne vode
- potpis djelatnika koji je uzeo uzorak i predstavnika naručitelja

# Uzorkovanje vode za piće

- HRN EN ISO 5667-5:2011 – Upute za uzorkovanje voda za piće iz uređaja za pročišćavanje i cjevovoda
- oprema (sterilne staklene boce, prijenosni hladnjak, termometar, fotometar, sterilne rukavice, etanol, pribor za dezinfekciju)
- lokacija uzimanja uzoraka – uzorak mora biti reprezentativan
  - a) javni rezervoari, vodeni tornjevi - uzorak na ulazu i izlazu ili samo na izlazu ako ne postoji odvojen izlaz i ulaz vode
  - b) pročišćivač – minimalno jedan uzorak na ulazu i jedan na izlazu, te jedan uzorak nakon svake faze pročišćavanja
  - c) sustavi za dezinfekciju – ulaz u sustav, izlaz (nakon određenog vremena zadržavanja vode)
  - d) sustavi distribucije - uključivanje kritičnih mjesta (čvorovi, zone niskog tlaka, krajnje točke sustava)

# Uzorkovanje vode za piće

- postupak uzimanja uzoraka iz krajnjih točki sustava (slavine)
  - ukloniti sa slavine sve nastavke (gumeno crijevo, mrežice i sl.)
  - očistiti slavinu – lagano upaljačem spaliti otvor ili prebrisati 2-propanolom
  - pustiti vodu iz slavine da teče dok temperatura ne bude konstantna
  - temperaturu zapisati u Zapisnik o uzorkovanju vode
  - natočiti vodu u propisanu sterilnu ambalažu bez promjene protoka
  - vratiti nastavak na slavinu
- zapisnik o uzorkovanju mora zadržavati
  - podaci o djelatniku
  - točno vrijeme i mjesto uzorkovanja
  - oznaka boce u koju je uzet uzorak
  - rezultati analiza provedenih na mjestu uzorkovanja
- transport uzoraka
  - temperatura od 1 – 5 °C
  - dostaviti u laboratorij unutar 6 sati

# Uzorkovanje podzemne vode

- HRN EN 5667-11 – Upute za uzorkovanje podzemne vode
- Bitno je odrediti cilj uzorkovanja (pogodnost podzemne vode za piće ili tehnološke svrhe, identificiranje zagađenja. Praćenje promjene kakvoće podzemne vode)
- Priprema pjezometara prije uzorkovanja
- Uzorkovanje potopnom pumpom iz pripremljenih pjezometara
- Nekoliko pjezometara - Jedan podzemni spremnik podzemne vode



# Croatiakontrola

d.o.o. za kontrolu robe  
Cargo Superintendence Corporation



## ZAPISNIK broj: ..... O UZIMANJU UZORKA PODZEMNE VODE PREMA HRN ISO 5667-11:2011

Nalogodavac: .....

Mjesto uzorkovanja: .....

Datum uzorkovanja: ..... Vremenski uvjeti: .....

Vrijeme početka uzorkovanja: ..... Vrijeme završetka uzorkovanja: .....

Ukupni volumen uzetih uzoraka: .....

Oprema za uzorkovanje: .....

Metoda konzerviranja uzoraka: .....

Dubina vodnog lica (m): .....

Dubina vode (cm): .....

Visina talog (cm): .....

Brzina toka vode (m/s): .....

### Terenska mjerenja:

Parametar	Rezultat	Vrijeme	Napomena
Temperatura zraka (°C)			
Temperatura vode (°C)			
Izgled			
Boja			
Miris			
Vidljiva otpadna tvar			
pH			
Elektrovodljivost (µs/cm)			
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)			

Napomena: .....

Popis: .....  
(Predstavnik naručitelja) Popis: .....  
(Uzorkovanje izvršio)



# Uzorkovanje otpadne vode

- HRN EN 5667-10 – Smjernice za uzimanje uzoraka otpadnih voda
- odrediti ciljeve uzorkovanja kako bi mogli odrediti mjesto, učestalost, broj i vrstu uzoraka
- mjesto uzorkovanja – dostupno, čisto, označeno
- učestalost uzorkovanja – kvartalno, polugodišnje, godišnje uzorkovanje
- broj uzoraka – odgovara broju kontrolnih okna (ispusna mjesta)
- vrsta uzoraka – trenutačni (slučajni) i kompozitni uzorci

# Uzorkovanje otpadne vode

## Slučajni (trenutačni) uzorak

- cijeli obujam uzima se istodobno
- u slučaju malih promjena mogu se smatrati reprezentativnim uzorcima (industrija)
- cilj – procijeniti slaganje sa zakonskom regulativom
- tijek uzimanja uzorka:
  - mjerenje temperature zraka
  - uzimanje uzorka odgovarajućom opremom
  - mjerenje temperature vode
  - mjerenje protoka
  - ispunjavanje zapisnika
  - pripremanje uzoraka za transport



# Uzorkovanje otpadne vode

## Kompozitni uzorak

- prosječna kvaliteta otpadne vode
- miješanje određenog broja slučajnih uzoraka
- mogu biti ovisni o vremenu ili protoku
  - a) ovisni o vremenu – slučajni uzorci uzeti u jednakim vremenskim razmacima tijekom kontroliranog perioda
  - b) ovisni o protoku – slučajni uzorci u kojima je obujam uzorka proporcionalan protoku u periodu uzimanja uzorka
- volumen svakog trenutačnog uzorka od kojih se sastoji kompozitni uzorak mora biti između 200 i 300 ml kako bi se mogli dobiti reprezentativni uzorci

# Uzorkovanje otpadne vode

## Sigurnost

- bitno pridržavanje sigurnosnih i zdravstvenih propisa
- prilikom uzimanja uzoraka treba biti svjestan
  - opasnosti od eksplozije prouzročene eksplozivnim plinskim smjesama u kanalizaciji
  - opasnosti od trovanja otrovnim plinovima npr. sumporovodikom (H<sub>2</sub>S) i ugljikovim monoksidom (CO).
  - opasnosti od gušenja zbog pomanjkanja kisika
  - opasnosti od bolesti prouzročenim patogenim organizmima u otpadnoj vodi
  - opasnosti od tjelesne ozljede uslijed pada
  - opasnosti od utapanja
  - opasnosti od udara predmeta koji padaju
- prije ulaska u zatvoreni prostor valja se pridržavati slijedećih postupaka
  - provjeriti postoji li opasnost od eksplozije uporabom eksploziometra ili sličnih uređaja
  - provjeriti prisutnost H<sub>2</sub>S, CO i sličnih plinova uporabom plinskih detektora
  - provjeriti je li dostatna razina kisika u zraku tj. 20 % (v/v)

# Uzorkovanje otpadne vode

## Transport uzoraka

- odgovarajući spremnici (jednokratni, zaštićeni, zatvoreni)
- odgovarajući zapisi (kontrola temperature, ambalaže)

## Prijem uzoraka u laboratorij

- provjera broja boca, provjera kontrolnih lista, zapisnika

## Identifikacija uzorka

- zapis treba sadržavati podatke o
  - kupcu
  - mjesto uzorkovanja
  - datum i vrijeme početka/kraja uzorkovanja
  - vremenske uvjete
  - volumen uzetih uzoraka i metoda konzervacije uzoraka
  - protok otpadne vode
  - potpise djelatnika laboratorija i predstavnika kupca



# Croatiakontrola

d.o.o. za kontrolu robe  
Cargo Superintendence Corporation



## ZAPISNIK broj: ..... O UZIMANJU UZORKA OTPADNIH VODE PREMA HRN ISO 5667-10:2000\*

Nalogodavac: .....

Mjesto uzorkovanja: .....

Datum uzorkovanja: ..... Vremenski uvjeti: .....

Vrijeme početka uzorkovanja: ..... Vrijeme završetka uzorkovanja: .....

Ukupni volumen uzetih uzoraka: .....

Oprema za uzorkovanje: .....

Metoda konzerviranja uzoraka: .....

Protok (l/s): .....

Dubina vode (cm): .....

Visina talog (cm): .....

Brzina toka vode (m/s): .....

### Terenska mjerenja:

Parametar	Rezultat	Vrijeme	Napomena
Temperatura zraka (°C)			
Temperatura vode (°C)			
Izgled			
Boja			
Miris			
Vidljiva otpadna tvar			
pH			
Elektrovodljivost (µs/cm)			
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)			

Napomena: .....

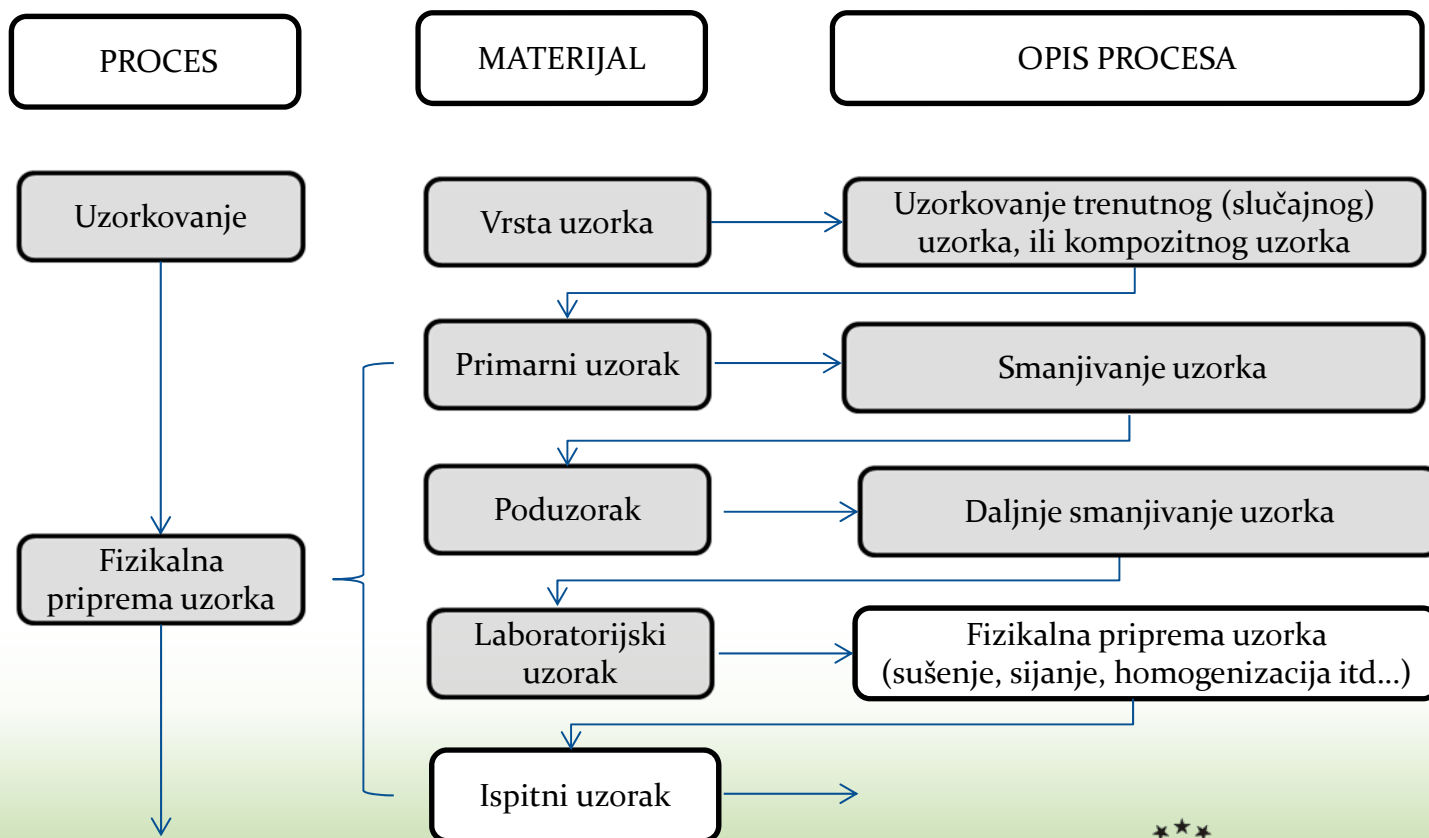
Potpis: .....  
(Predstavnik naručitelja)

Potpis: .....  
(Uzorkovanje izvršio)

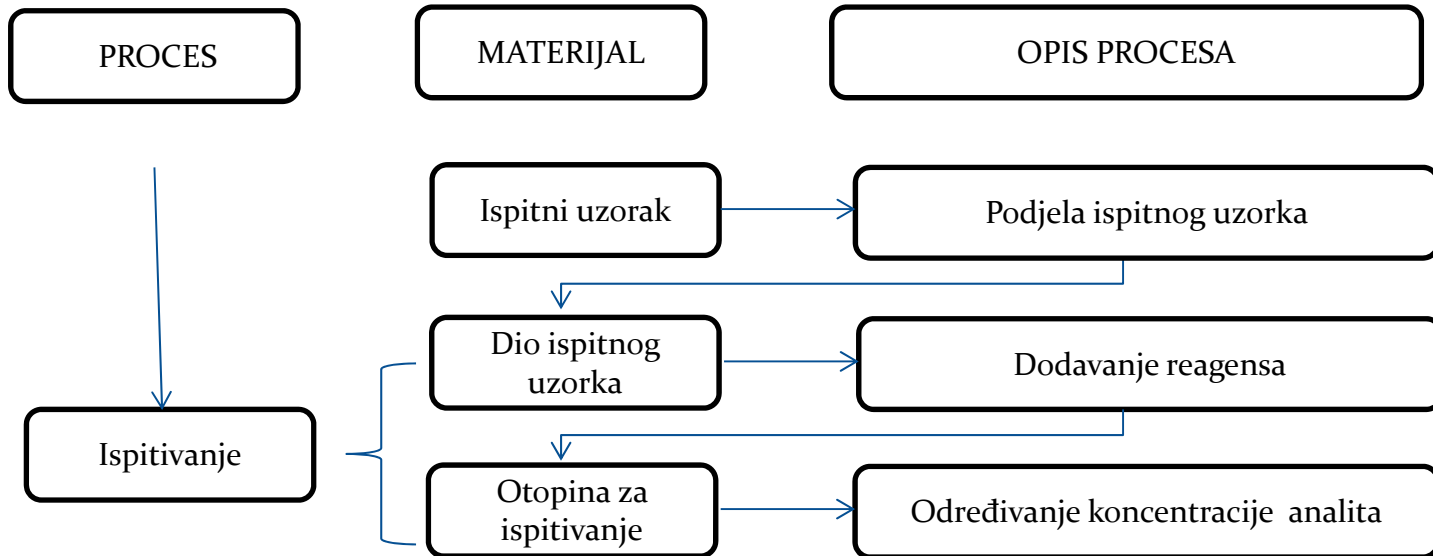


# Mjerna nesigurnost i kontrola kvalitete uzorkovanja

- mjerenje = uzimanje uzorka + ispitivanje uzorka
- uzimanje uzorka = uzorkovanje + priprema uzorka za ispitivanje



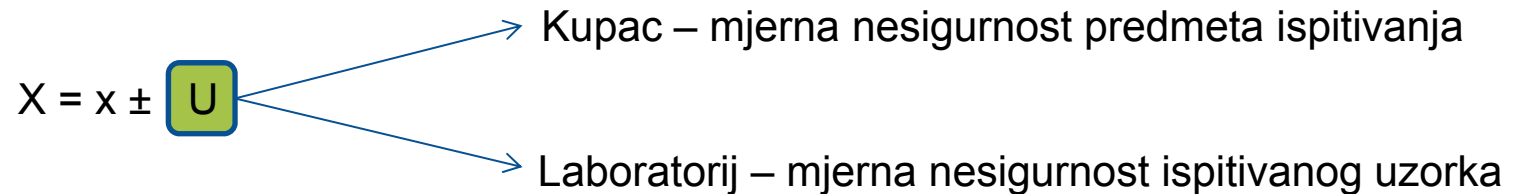
# Mjerna nesigurnost i kontrola kvalitete uzorkovanja



- UKUPNA MJERNA NESIGURNOST (MN) = MN uzimanja uzorka + MN priprema uzorka za ispitivanje + MN ispitivanja

# Mjerna nesigurnost mjerenja

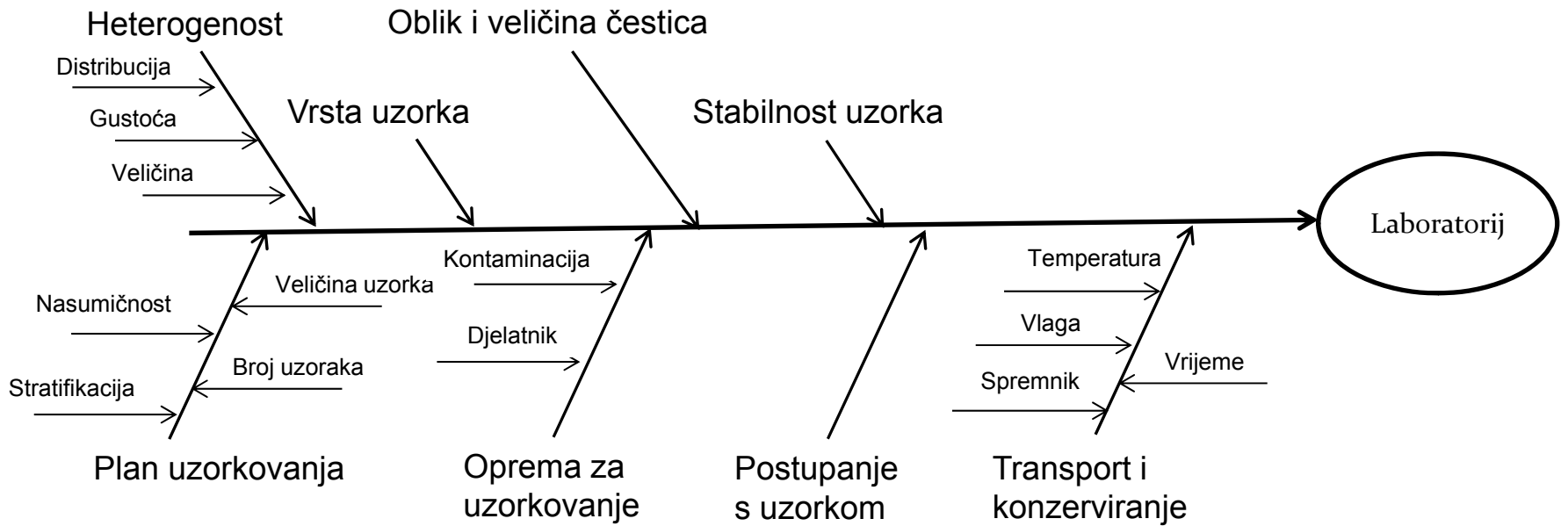
- mjerna nesigurnost mjerenja (U) = nesigurnost ispitivanja + nesigurnost uzorkovanja



- nesigurnost uzimanja uzorka = nesigurnost uzorkovanja + nesigurnost pripreme uzorka za ispitivanje

Uzorkovanje	Priprema uzoraka
Heterogenost	Homegeniziranje
Način uzorkovanja	Sušenje
Vrsta uzorka	Mljevenje
Oprema za uzorkovanje	Razrjeđivanje
Transport	Koncentriranje
Konzerviranje	Smanjivanje uzorka

# Izvori mjerne nesigurnosti uzimanja uzorka

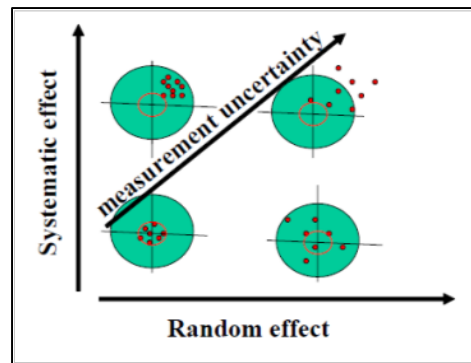


- poznavanje svih izvora nesigurnosti omogućava smanjivanje ukupne mjerne nesigurnosti procesa



# Sustavne i nasumične pogreške uzorkovanja

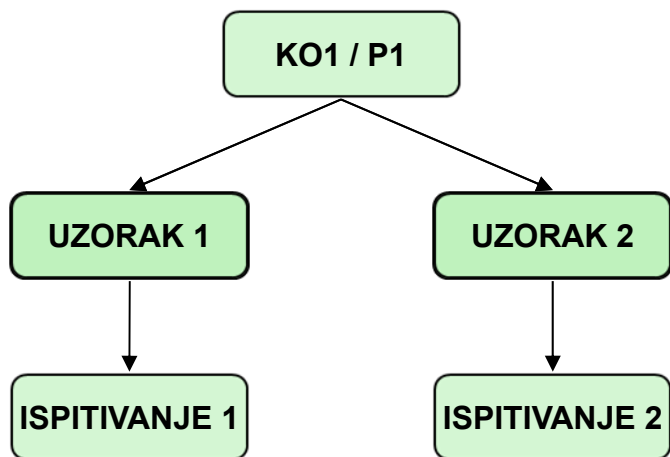
- sustavne pogreške (*Systematic effect*) teže za kvantificirati, lakše za eliminirati
- nasumične pogreške (*Random effect*) lakše za kvantificirati, teže za eliminirati



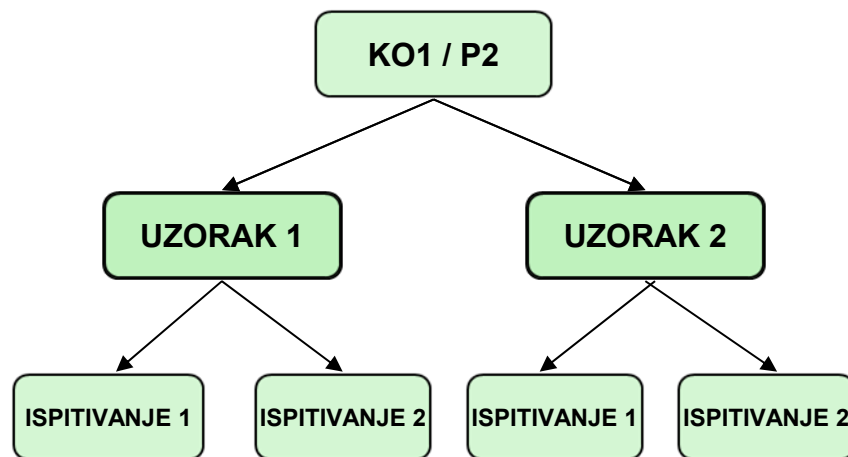
- sustavne pogreške – prirodna ili distribucijska heterogenost uzorka (tlo, otpad, voda s puno krupnih čestica)
- nasumične pogreške – varijacije u prostorno/vremenskoj kvaliteti uzorka, metoda uzorkovanja, rukovanje s uzorcima, oprema za uzorkovanje

# Procjena mjerne nesigurnosti uzorkovanja

- metoda ponovljenog uzorkovanja (*replicate method*) – jedan od načina procjene nasumične mjerne nesigurnosti uzorkovanja



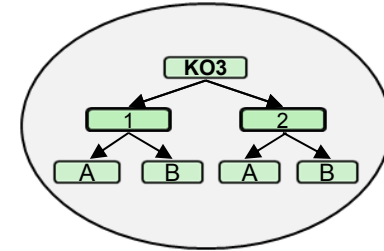
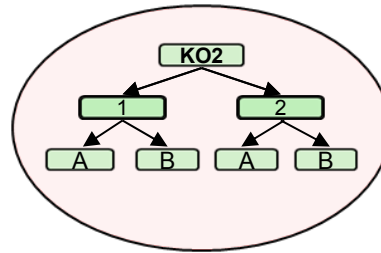
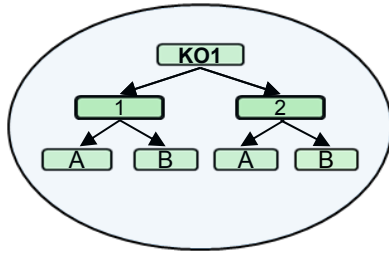
Jedno grananje



Dva grananja

- primjena istog postupka uzorkovanja na istom mjestu dva ili više puta
- može se provesti u bilo kojem koraku postupka (uzimanje uzorka, filtriranje, konzerviranje) ovisno za koji korak želimo bolju procjenu mjerne nesigurnosti

# Izračun mjerne nesigurnosti - primjer



KO	UZORAK 1		UZORAK 2		UZORAK 1			UZORAK 2			MJERENJE
	$X_{i1A}$	$X_{i1B}$	$X_{i2A}$	$X_{i2B}$	$D_{i1} =  X_{i1A} - X_{i1B} $	$X_{i1} = \frac{X_{i1A} + X_{i1B}}{2}$	$d_{i1} = \frac{D_{i1}}{X_{i1}} \times 100$	$D_{i2} =  X_{i2A} - X_{i2B} $	$X_{i2} = \frac{X_{i2A} + X_{i2B}}{2}$	$d_{i2} = \frac{D_{i2}}{X_{i2}} \times 100$	
	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	%	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	%	%
1	658	660	658	657	2	659	0,3	1	657,5	0,2	0,2
2	756	739	657	631	17	747,5	2,3	26	644	4,0	14,9
3	738	736	807	809	2	737	0,3	2	808	0,3	9,2
<b>Srednja vrijednost</b>							1,0			1,5	8,1

RSD (Ispitivanje)	$d_{\text{ispitivanja}} = \frac{(d_{i1} + d_{i2})}{2} = 1,25$	$RSD_{\text{ispitivanja}} = \frac{d_{\text{ispitivanja}}}{1.128} = 1,1$
RSD (Mjerenje)	$d_{\text{mjerenje}} = 8,1$	$RSD_{\text{mjerenje}} = \frac{d_{\text{mjerenje}}}{1.128} = 7,2$
RSD (Uzorkovanje)	$RSD_{\text{uz}} = \sqrt{RSD_{\text{mje}}^2 - \frac{RSD_{\text{disp}}^2}{2}}$	$RSD_{\text{uzorkovanja}} = 6,6$

PODZEMNA VODA - pH

	Uzorak 1		Uzorak 2		$R_1 =  iA - iB $	$S_1 = (iA + iB) / 2$	$r_1 = (R_1 / S_1) * 100$	$R_2 =  zA - zB $	$S_2 = (zA + zB) / 2$	$r_2 = (R_2 / S_2) * 100$	$S = (S_1 + S_2) / 2$	$r = ( S_1 - S_2 ) / ((S_1 + S_2) / 2) * 100$
	Analiza A	Analiza B	Analiza A	Analiza B								
	$iA$	$iB$	$zA$	$zB$								
P1	7,12	7,14	7,09	7,08	0,02	7,13	0,28	0,01	7,085	0,14	7,11	0,63
P2	6,99	7,03	7,15	7,03	0,04	7,01	0,57	0,12	7,09	1,69	7,05	1,13
P3	7,11	7,1	6,95	7,01	0,01	7,105	0,14	0,06	6,98	0,86	7,04	1,77
sr.vrijednost										0,61	7,07	1,18
st.dev										0,5974	0,0356	0,5723
sastavljena MN uzoraka											0,54	
sastavljena MN uzorak + uzorkovanja											1,05	
sastavljena MN uzorkovanja											0,97	

# Izračun mjerne nesigurnosti - primjer

- proširena mjerna nesigurnost (faktor pokrivanja 2)

Uzorkovanje	Ispitivanje	Mjerenje
13,2%	2,2%	14,4%

- $MN_{uzorkovanja} > MN_{ispitivanja}$
- izračunata mjerna nesigurnost uzorkovanja odnosi se samo na proces mjerenja vodljivosti
- za svaki parametar u analitičkom izvještaju zasebno procjeniti mjernu nesigurnost uzorkovanja

# Kontrola kvalitete uzorkovanja

- pružiti i održati povjerenje u pouzdanost i točnost mjerenja
- veći broj uzoraka veći stupanj povjerenja u točnost mjerenja
- najčešće vrste uzoraka za kontrolu kvalitete
  - slijepa proba
  - paralelno (dvostruko) uzorkovanje
  - dodavanje poznate količine određene tvari
- osnovni način kontrole kvalitete - uzeti paralelne uzorke iz istog izvora, istom metodom i svaki uzorak analizirati minimalno jednom

# Kontrola kvalitete uzorkovanja

Slijepe probe

- uzorci napravljeni od destilirane vode visoke čistoće
- jako niske koncentracije ispitivanih parametara (< 0,01 mg/l)

a) terenske i transportne slijepe probe

određuje zagađenje uzorkovano prašinom i atmosferskim prilikama

Parametar	Laboratorij	Transportna slijepe	Terenska slijepe
Vodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	49	51	62
Amonij (mg/l)	0,009	0,008	0,012
Fosfati (mg/l)	0,001	0,002	0,002
Nitriti (mg/l)	0,000	0,002	0,001

# Kontrola kvalitete uzorkovanja

b) slijepa proba spremnika za čuvanje uzorka

onečišćenje uzorka sredstvom/tehnikom za konzerviranje, samim spremnikom i/ili procesom pranja spremnika

c) slijepa proba opreme

onečišćenje uzorka opremom za ispitivanje

d) slijepa proba filtriranja uzorka

onečišćenje uzorka opremom za filtriranje, filter papirom, prašinom i atmosferskim padalinama tijekom procesa filtriranja



# Kontrola kvalitete uzorkovanja

Paralelni, dupli uzorci

- dva ili više terenska uzorka uzeta na istom mjestu uzorkovanja
- šifrirani da ispitivači ne znaju s kojeg mjesta uzorkovanja su uzeti
- ispitivanja samo određenih parametra
- dvije vrste paralelnih uzoraka
  - a) unutar laboratorijski uzorci – provjera ponovljivosti ispitivanja laboratorija
  - b) među laboratorijski uzorci – provjera točnosti ispitivanja laboratorija
- rezultat moraju biti unutar mjerne nesigurnosti laboratorija za ispitivani parametar

# Kontrola kvalitete uzorkovanja

Dodavanje poznate količine tvari (eng. *Spiking*)

- u poduzorak se doda poznata količina tvari koja se ispituje
- može se napraviti na terenu i u laboratoriju
- razlika između ispitivanja dva poduzorka mora odgovarati dodanoj količini tvari
- određivanje učinkovitosti uzorkovanja i ispitivanja
- osoba koji provodi ispitivanje **NE SMIJE** znati da ispituje ovakav uzorak
- dodana količina mora biti u granicama koje se očekuju za realne uzorke

# Literatura

- *Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation)*
- EURACHEM / CITAC Guide - Measurement uncertainty arising from sampling
- *EPA guidelines - Regulatory monitoring and testing Groundwater sampling*

**Hvala na pozornosti!**



**Croatiakontrola**