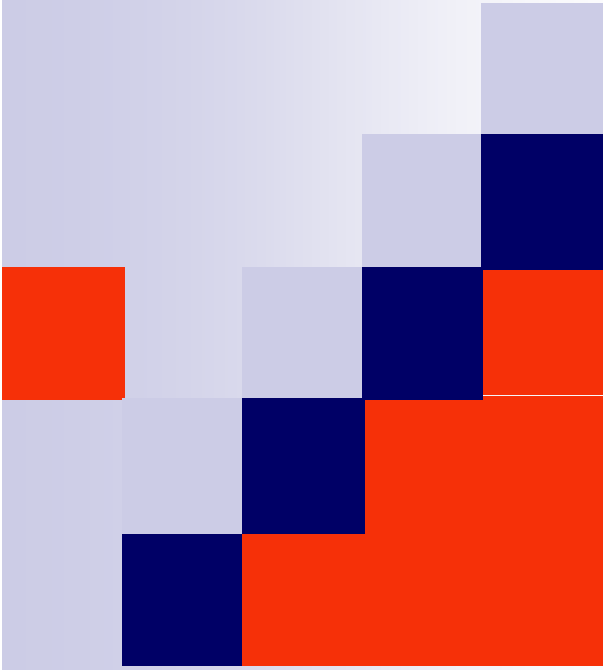




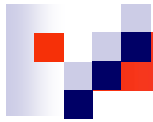
Moderna laboratorija za analizu vode za piće

Prof dr Ivana Ivančev-Tumbas
Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet u Novom Sadu
i.ivancev-tumbas@ih.ns.ac.yu

08/09/2009

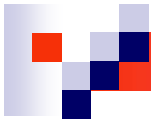
Waterworkshop 2009, Novi Sad

1



Koja je osnovna delatnost laboratorije?

- Laboratorija koja kontroliše kvalitet?
- Istraživačka?
- Pogonska?



Moderna

- Upravlja kvalitetom svoga rada i poštuje principe dobre laboratorijske prakse
- Pozna je i prati propise u širem domenu svoga rada i prilagođava svoje radne procedure
- ? Opremljenost

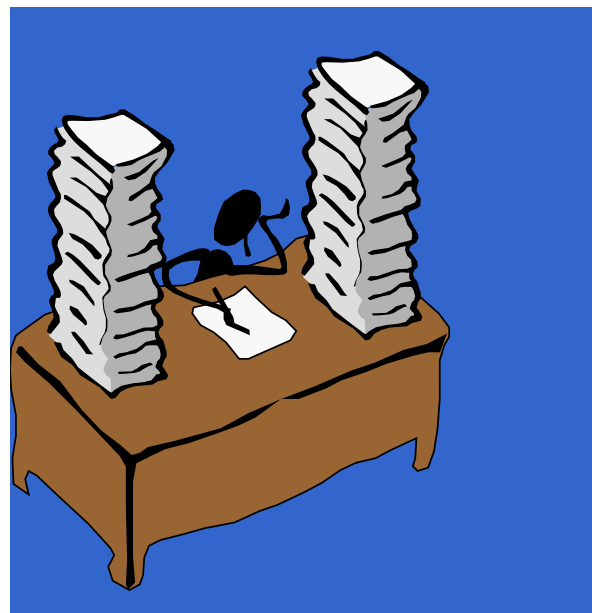
Upravljanje kvalitetom:

- ♦ politika kvaliteta,
- ♦ planiranje kvaliteta,
- ♦ obezbeđenje i kontrola kvaliteta
- ♦ poboljšanje kvaliteta

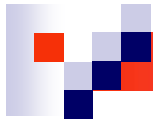


**Interni cilj - pruža poverenje
rukovodstvu laboratorije**

**Eksterni cilj- pruža
poverenje korisnicima
usluga.**

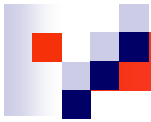


U kontekstu serije ISO 9000 predviđena je izrada dokumentacije koja je bitna radi **postizanja zahtevanog kvaliteta, **vrednovanja** sistema kvaliteta, njegovog **poboljšanja** i **održavanja** tog poboljšanja.**



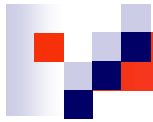
kontrola kvaliteta podrazumeva "operativne postupke i aktivnosti koje se koriste u cilju ispunjenja zahteva za kvalitet"

obezbeđenje kvaliteta podrazumeva "sve planirane i sistematske aktivnosti ugrađene u sistem kvaliteta i prikazane kao potrebne, za obezbeđenje odgovarajućeg poverenja da će entitet ispuniti zahteve za kvalitet".



Akreditovana laboratorija

- *Akreditacija je utvrđivanje kompetentnosti organizacija za ocenjivanje usaglašenosti, pri čemu se zvanično potvrđuje njihova sposobnost da obavljaju određene poslove ocenjivanja usaglašenosti (Zakon o akreditaciji, "Službeni list SCG", br. 44/2005 od 22.10.2005).*
- *Opšti zahtevi za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i laboratorija za etaloniranje (SRPS ISO/IEC 17025:2006)*

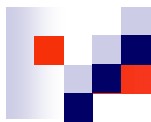


- Akreditovana laboratorija
 - Metode
 - Instrumenti
 - Analitičari
 - Spoljna i unutrašnja kontrola

Tok analize

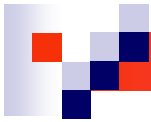
- Priprema uzorkovanja
- Uzorkovanje
- Prijem uzorka
- Skladištenje
- Priprema za analizu
- Analiza
- Obrada rezultata
- Tumačenje rezultata
- Ocena kvaliteta





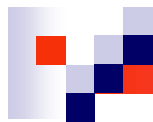
Stalna kontrola analize i rada analitičara, samokontrola i provera rezultata

- Slepe probe
- Dupli uzorci
- Uticaj matriksa
- Čistoća laboratorijskog posudja, reagensa i rastvarača
- Frekvencije provere kalibracije
- Kartice za tačnost i preciznost merenja



Kriterijum za metode, Direktiva EU

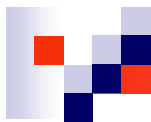
- Koliformne bakterije i *Escherichia coli* (*E. coli*) (ISO 9308-1)
- Enterokoke (ISO 7899-2)
- *Pseudomonas aeruginosa* (pr EN ISO 12780)
- Broj kolonija na 22°C (pr EN ISO 6222)
- Broj kolonija na 37°C (pr EN ISO 6222)
- *Clostridium perfringens* (uključujući spore) - Nakon membranske filtracije vrši se
 - anaerobna inkubacija membrane na m-CP agaru na $44 \pm 1^\circ\text{C}$ 21 ± 3 sata. Broje se žute
 - kolonije koje prelaze u ružičasto ili crveno nakon izlaganja parama amonijumhidroksida utoku 20-30 s.
- Za ostale metode definisane su tačnost, preciznost i granice detekcije merenja



EU direktiva 98/83/EC koja propisuje kvalitet vode za piće

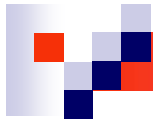
- Metode koje se koriste moraju ispuniti minimum zahteva pri kojima je omogućeno merenje koncentracija jednakih propisanim parametrima definisanom tačnošću, preciznošću (npr. 2x sd) i granicom detekcije prema ISO 5725. Granica detekcije je definisana kao
 - tri puta relativna standardna devijacija za grupu prirodnih uzoraka sa niskom koncentracijom parametra ili
 - pet puta relativna standardna devijacija slepe probe.

Parametri	% korektnost vrednosti parametra	% preciznosti vrednosti parametra	% limita detekcije vrednosti parametra	Uslovi
Akrilamid				Kontrrola na osnovu specifikacije proizvoda
Aluminjum	10	10	10	
Amonijum	10	10	10	
Antimon	25	25	25	
Arsen	10	10	10	
Benzo (a) piren	25	25	25	
Benzen	25	25	25	
Bor	10	10	10	
Bromat	25	25	25	
Kadmijum	10	10	10	
Hlorid	10	10	10	
Hrom	10	10	10	
Provodljivost	10	10	10	
Bakar	10	10	10	
Cijanid	10	10	10	
1,2-dihloroetan	25	25	10	
Epihlorhidrin				Kontrola na osnovu specifikacije proizvoda
Fluorid	10	10	10	
Gvožđe	10	10	10	
Olovo	10	10	10	
Mangan	10	10	10	
Živa	20	10	20	
Nikal	10	10	10	
Nitrat	10	10	10	
Nitrit	10	10	10	
Oksidabilnost	25	25	10	
Pesticidi	25	25	25	
PAH	25	25	25	
Selen	10	10	10	
Natrijum	10	10	10	
Sulfat	10	10	10	
Tetrahloroeten	25	25	10	
Trihloroeten	25	25	10	
THM-ukupni	25	25	10	
Vinil-hlorid				Kontrrola na osnovu specifikacije proizvoda



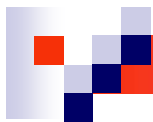
Naša situacija?

- Pravilnik o načinu uzimanja uzoraka i metodama za laboratorijsku analizu vode za piće (Sl. list SFRJ, 33/78)
 - propisuje način uzimanja uzoraka i metode bakterioloških, virusoloških, bioloških, parazitoloških, fizičkih, fizičko-hemijskih, hemijskih i radioloških analiza i superanaliza vode za piće.
 - Za specifične polutanate metode su definisane samo opisno i obuhvataju gasno i tečnohromatograska merenja, spektrofotometrijska merenja, atomsku apsorpcionu spektroskopiju i dr.
 - Metode detekcije nisu posebno naglašene.



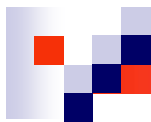
Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode za piće 1990. godine

- Skoro u potpunosti prevaziđene
 - Zastarelost metoda koje su obuhvaćene
 - Za velik broj parametara ne postoje metode



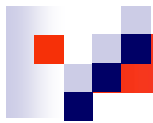
Nove standardne metode na srpskom jeziku postoje za

- PAH, ftalate, organohlorne insekticide, PCB, Hlorbenzene, isparaljive halogenovane ugljovodonike, organska jedinjenja azota i fosfora, agense za tretman biljaka, paration, metilparation, epihlorhidrin, kompleksirajuće agense.



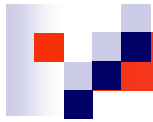
Metode analize

- Objavljene u međunarodnim, regionalnim ili nacionalnim standardima. Laboratorija mora da obezbedi korišćenje važećih izdanja standarda, osim ako to nije pogodno ili nije moguće.
- Ako korisnik nije specificirao metodu, laboratorija mora da odabere pogodne metode koje su objavljene ili u međunarodnom, regionalnom ili nacionalnom standardu, ili ih je objavila ugledna tehnička institucija, ili su objavljene u relevantnim naučnim radovima ili časopisima, ili ih je specificirao proizvođač opreme.
- Laboratorija može da koristi metode koje je sama razvila ili prilagodila ako su pogodne za predviđenu namenu i ako su validovane.



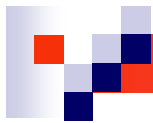
Pouzdan izvor metoda

- Standardne: ISO, CEN, DIN, APHA-AWWA-WPCF , ASTM
- Renomirane kuće, npr. EPA metode (<http://www.epa.gov/safewater/methods/methods.html>)
- Sopstvene metode
 - ☐ Modifikovane standardne
 - ☐ Nove razvijene



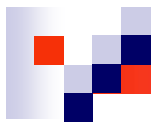
Parametri kvaliteta-regulisani

- ☐ Neorganski paramteri kvaliteta
- ☐ Ugljovodonici i pesticidi,
- ☐ Dezinfekcioni nusproizvodi i sredstva za dezinfekciju
- ☐ Koagulaciona i flokulaciona sredstva
- ☐ Radiološke osobine
- ☐ Fizičke, fizičko-hemijske i hemijske osobine koje mogu izazvati primedbe potrošača



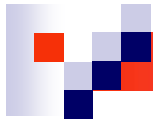
Neorganski parametri kvaliteta

- gvožđe, mangan, natrijum, kalijum, kalcijum, magnezijum, arsen, aluminijum, olovo, amonijak, nitrati, nitriti, hloridi, sulfati, karbonati, bikarbonati, a prate se i fosfati, silicijumova kiselina, a nekad se mora obratiti pažnja i na bakar, hrom, kadmijum, živu



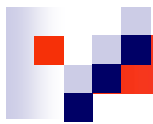
Najčešće primenjivane tehnike

- atomske apsorpcione spektroskopije (AAS)
- jonske hromatografije (IC)
- induktivno kuplovane plazme (ICP) sa i bez masene detekcije.



Organski parametri kvaliteta

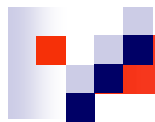
- Opšti (oksidabilnost, TOC, DOC)
- Specifične zagađujuće materije



Hromatografske tehnike

- Gasna hromatografija
- Tečna hromatografija
- Jonska hromatografija

- Velike mogućnosti izbora detektora



Priprema uzorka za hromatografsku analizu

- Tečno-tečna ekstrakcija
- Ekstrakcija na čvrstoj fazi
 - Mikroekstrakcija na čvrstoj fazi
- Derivatizacije
 - Alkilovanje-esterifikacija
 - Acilovanje
 - Siliranje

Podaci o preciznosti za odabrane organske komponente za jednu i više laboratorija

TABLE 6040:VI. PRECISION DATA FOR SELECTED ORGANIC COMPOUNDS CAUSING TASTE AND ODOR*

Compound	Multiple Laboratories†				Single Laboratory‡		
	Dose Level ng/L	Mean ng/L	Standard Deviation ng/L	Coefficient of Variation %	Mean ng/L	Standard Deviation ng/L	Coefficient of Variation %
Sample A§							
2-Isopropyl-3-methoxy pyrazine	5.9	5.6	1.6	28	6.6	0.6	9
2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	3.0	3.0	0.7	24	3.2	0.3	11
2-Methylisoborneol	4.3	4.8	1.0	20	5.1	0.1	2
2,3,6-Trichloroanisole	8.7	7.3	3.1	43	9.3	2.0	22
Geosmin	2.9	3.3	0.9	27	3.6	0.5	14
Sample B§							
2-Isopropyl-3-methoxy pyrazine	25	22.3	8.0	36	27.5	2.8	10
2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	15	14.3	4.2	30	17.1	2.5	14
2-Methylisoborneol	20	18.3	6.2	34	22.6	2.0	9
2,3,6-Trichloroanisole	35	32.0	9.7	30	37.2	3.3	9
Geosmin	16	15.9	5.9	37	19.9	2.8	14

* Stripping at 25°C, unsalted method.

† Five analysts at three laboratories.

‡ Three analysts at one laboratory.

§ Organic-free water dosed with taste and odor compounds.

Podaci za recovery i preciznost

TABLE 6040:VII. RECOVERY AND PRECISION DATA FOR SELECTED PRIORITY POLLUTANTS*

Compound	Amount ng	Mean Recovered Amount† ng	Range	Recovery Efficiency %	RSD %
Thiophene	25.4	8.8	7.2 – 10.9	34.6	15.9
Dibromochloromethane	29.4	16.6	13.3 – 21.0	56.5	12.6
Styrene	21.8	17.4	15.9 – 19.6	79.8	6.9
Isopropylbenzene	24.2	25.9	23.8 – 28.7	107.0	7.7
2-Chlorotoluene	25.9	23.3	21.6 – 26.9	90.0	7.7
bis(2-Chloroethyl)ether	24.4	2.8	2.6 – 3.5	11.6	10.7
α-Methylstyrene	21.6	19.4	18.1 – 21.6	89.9	6.2
1,4-Dichlorobenzene	19.8	18.3	16.4 – 20.6	92.5	8.2
2-Ethyl-1,3-dimethylbenzene	24.1	22.3	20.8 – 24.7	92.4	5.8
4-Chloro- <i>o</i> -xylene	25.7	21.8	20.2 – 26.0	84.8	9.2
1,1-Dimethylindan	21.7	23.8	21.6 – 26.2	109.5	7.1
<i>p</i> -Methylphenol	26.6	ND‡			
Tetrahydronaphthalene	23.4	23.1	20.2 – 26.3	98.6	10.4
1,2,4-Trichlorobenzene	23.2	19.2	17.6 – 20.9	82.9	7.3
Hexachloro-1,3-butadiene	26.9	30.9	27.4 – 34.3	113.8	9.2
2-Methylbiphenyl	24.4	24.8	22.0 – 27.1	101.4	7.7
1,6-Dimethylnaphthalene	24.2	9.5	7.6 – 11.2	39.3	11.6
2-Isopropylnaphthalene	22.7	20.6	18.8 – 22.3	90.8	6.3
Pentachlorobenzene	26.1	12.4	10.7 – 14.3	47.7	11.3
Hexachlorobenzene	20.1	6.2	5.0 – 7.4	31.1	12.9
2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	27.1	28.2	26.1 – 32.3	104.3	7.1
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	28.2	23.0	17.8 – 27.6	81.5	14.3

* Stripping at 40°C, unsalted method.

† Based on six purging analyses using single ion quantification.

‡ ND = not detected.

Reprinted with permission from *Environmental Science and Technology*, 17:571.⁴

Copyright 1983. American Chemical Society.

TABLE 6210:IV. CALIBRATION AND QC ACCEPTANCE CRITERIA*

Compound	Range for Q $\mu\text{g/L}$	Limit for s $\mu\text{g/L}$	Range for $\bar{X}$ g/L	Range for P, P_s %
Benzene	12.8–27.2	6.9	15.2–26.0	37–151
Bromodichloromethane	13.1–26.9	6.4	10.1–28.0	35–155
Bromoform	14.2–25.8	5.4	11.4–31.1	45–169
Bromomethane	2.8–37.2	17.9	D–41.2	D–242
Carbon tetrachloride	14.6–25.4	5.2	17.2–23.5	70–140
Chlorobenzene	13.2–26.8	6.3	16.4–27.4	37–160
Chloroethane	7.6–32.4	11.4	8.4–40.4	14–230
2-Chloroethylvinyl ether	D–44.8	25.9	D–50.4	D–305
Chloroform	13.5–26.5	6.1	13.7–24.2	51–138
Chloromethane	D–40.8	19.8	D–45.9	D–273
Dibromochloromethane	13.5–26.5	6.1	13.8–26.6	53–149
1,2-Dichlorobenzene	12.6–27.4	7.1	11.8–34.7	18–190
1,3-Dichlorobenzene	14.6–25.4	5.5	17.0–28.8	59–156
1,4-Dichlorobenzene	12.6–27.4	7.1	11.8–34.7	18–190
1,1-Dichloroethane	14.5–25.5	5.1	14.2–28.5	59–155
1,2-Dichloroethane	13.6–26.4	6.0	14.3–27.4	49–155
1,1-Dichloroethene	10.1–29.9	9.1	3.7–42.3	D–234
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	13.9–26.1	5.7	13.6–28.5	54–156
1,2-Dichloropropane	6.8–33.2	13.8	3.8–36.2	D–210
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	4.8–35.2	15.8	1.0–39.0	D–227
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	10.0–30.0	10.4	7.6–32.4	17–183
Ethyl benzene	11.8–28.2	7.5	17.4–26.7	37–162
Methylene chloride	12.1–27.9	7.4	D–41.0	D–221
1,1,2,2-Tetrachloroethane	12.1–27.9	7.4	13.5–27.2	46–157
Tetrachloroethene	14.7–25.3	5.0	17.0–26.6	64–148
Toluene	14.9–25.1	4.8	16.6–26.7	47–150
1,1,1-Trichloroethane	15.0–25.0	4.6	13.7–30.1	52–162
1,1,2-Trichloroethane	14.2–25.8	5.5	14.3–27.1	52–150
Trichloroethene	13.3–26.7	6.6	18.6–27.6	71–157
Trichlorofluoromethane	9.6–30.4	10.0	8.9–31.5	17–181
Vinyl chloride	0.8–39.2	20.0	D–43.5	D–251

* Q = concentration measured in QC check sample,

s = standard deviation of four recovery measurements,

$\bar{X}$ = average recovery of four recovery measurements,

P, P_s = percent recovery measured,

D = detected; result must be greater than zero.

Criteria calculated assuming a QC check sample concentration of 20 $\mu\text{g/L}$.

NOTE—These criteria are based directly on the method performance data in Table 6210:VI. Where necessary, the limits for recovery were broadened to assure applicability of the limits to concentrations below those used to develop Table 6210:VI.

TABLE 6210: VI. METHOD BIAS AND PRECISION AS FUNCTIONS OF CONCENTRATION*

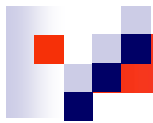
Compound	Bias, as Recovery, X' $\mu\text{g/L}$	Single-Analyst Precision, S_r $\mu\text{g/L}$	Overall Precision, S' $\mu\text{g/L}$
Benzene	$0.93C + 2.00$	$0.26\bar{X} - 1.74$	$0.25\bar{X} - 1.33$
Bromodichloromethane	$1.03C - 1.58$	$0.15\bar{X} + 0.59$	$0.20\bar{X} + 1.13$
Bromoform	$1.18C - 2.35$	$0.12\bar{X} + 0.34$	$0.17\bar{X} + 1.38$
Bromomethane†	$1.00C$	$0.43\bar{X}$	$0.58\bar{X}$
Carbon tetrachloride	$1.10C - 1.68$	$0.12\bar{X} + 0.25$	$0.11\bar{X} + 0.37$
Chlorobenzene	$0.98C + 2.28$	$0.16\bar{X} - 0.09$	$0.26\bar{X} - 1.92$
Chloroethane	$1.18C + 0.81$	$0.14\bar{X} + 2.78$	$0.29\bar{X} + 1.75$
2-Chloroethylvinyl ether†	$1.00C$	$0.62\bar{X}$	$0.84\bar{X}$
Chloroform	$0.93C + 0.33$	$0.16\bar{X} + 0.22$	$0.18\bar{X} + 0.16$
Chloromethane	$1.03C - 1.81$	$0.37\bar{X} + 2.14$	$0.58\bar{X} + 0.43$
Dibromochloromethane	$1.01C - 0.03$	$0.17\bar{X} - 0.18$	$0.17\bar{X} + 0.49$
1,2-Dichlorobenzene‡	$0.94C + 4.47$	$0.22\bar{X} - 1.45$	$0.30\bar{X} - 1.20$
1,3-Dichlorobenzene	$1.06C + 1.68$	$0.14\bar{X} - 0.48$	$0.18\bar{X} - 0.82$
1,4-Dichlorobenzene‡	$0.94C + 4.47$	$0.22\bar{X} - 1.45$	$0.30\bar{X} - 1.20$
1,1-Dichloroethane	$1.05C + 0.36$	$0.13\bar{X} - 0.05$	$0.16\bar{X} + 0.47$
1,2-Dichloroethane	$1.02C + 0.45$	$0.17\bar{X} - 0.32$	$0.21\bar{X} - 0.38$
1,1-Dichloroethene	$1.12C + 0.61$	$0.17\bar{X} + 1.06$	$0.43\bar{X} - 0.22$
trans-1,2-Dichloroethene	$1.05C + 0.03$	$0.14\bar{X} + 0.09$	$0.19\bar{X} + 0.17$
1,2-Dichloropropane†	$1.00C$	$0.33\bar{X}$	$0.45\bar{X}$
cis-1,3-Dichloropropene†	$1.00C$	$0.38\bar{X}$	$0.52\bar{X}$
trans-1,3-Dichloropropene‡	$1.00C$	$0.25\bar{X}$	$0.34\bar{X}$
Ethyl benzene	$0.98C + 2.48$	$0.14\bar{X} + 1.00$	$0.26\bar{X} - 1.72$
Methylene chloride	$0.87C + 1.88$	$0.15\bar{X} + 1.07$	$0.32\bar{X} + 4.00$
1,1,2,2-Tetrachloroethane	$0.93C + 1.76$	$0.16\bar{X} + 0.69$	$0.20\bar{X} + 0.41$
Tetrachloroethene	$1.06C + 0.60$	$0.13\bar{X} - 0.18$	$0.16\bar{X} - 0.45$
Toluene	$0.98C + 2.03$	$0.15\bar{X} - 0.71$	$0.22\bar{X} - 1.71$
1,1,1-Trichloroethane	$1.06C + 0.73$	$0.12\bar{X} - 0.15$	$0.21\bar{X} - 0.39$
1,1,2-Trichloroethane	$0.95C + 1.71$	$0.14\bar{X} + 0.02$	$0.18\bar{X} + 0.00$
Trichloroethene	$1.04C + 2.27$	$0.13\bar{X} + 0.36$	$0.12\bar{X} + 0.59$
Trichlorofluoromethane	$0.99C + 0.39$	$0.33\bar{X} - 1.48$	$0.34\bar{X} - 0.39$
Vinyl chloride	$1.00C$	$0.48\bar{X}$	$0.65\bar{X}$

* X' = expected recovery for one or more measurements of a sample containing a concentration of C . S_r = expected single analyst standard deviation of measurements at an average concentration found of $\bar{X}$. S' = expected interlaboratory standard deviation of measurements at an average concentration found of $\bar{X}$. C = true value for the concentration. $\bar{X}$ = average recovery found for measurements of samples containing a concentration of C .† Estimates based on the performance in a single laboratory.¹²

‡ Due to chromatographic resolution problems, performance statements for these isomers are based on the sums of their concentrations.

TABLE 6232:I. PRECISION AND BIAS DATA FOR THM-CHLORINATED ORGANIC SOLVENT METHOD, DB-5 COLUMN

Compound	Added Amount	Amount Recovered $\mu\text{g/L}$								Bias % Recovery	Precision % RSD
		A	B	C	D	E	F	G	H		
Chloroform (CHCl_3)	20.0	18.7	18.6	19.4	19.5	19.2	18.5	19.5	19.7	95.6	2.39
Bromodichloromethane (BDCM)	20.0	19.8	20.2	20.7	20.8	20.3	19.7	20.6	20.5	101.6	2.10
Dibromochloromethane (DBCM)	20.0	18.7	19.4	20.0	20.2	19.7	18.7	20.1	20.6	98.3	3.58
Bromoform (CHBr_3)	20.0	17.4	18.5	18.7	19.2	19.3	17.9	18.8	19.8	93.5	4.08
Trichloroethane (TCA)	20.0	18.5	18.8	19.7	19.9	19.8	18.5	20.1	20.4	97.3	3.83
Carbon tetrachloride (CCl_4)	20.0	20.1	20.4	20.0	20.2	20.6	20.0	20.1	20.0	100.8	1.19
Trichloroethene (TCE)	20.0	17.9	18.3	18.9	19.2	19.1	17.9	19.2	19.6	93.8	3.43
Tetrachloroethene (PCE)	20.0	19.8	20.4	20.6	20.9	20.7	19.7	20.7	20.7	102.2	2.24
Internal standard	100.0	99.0	95.0	100.0	102.0	101.0	99.0	105.0	105.0	100.8	3.30



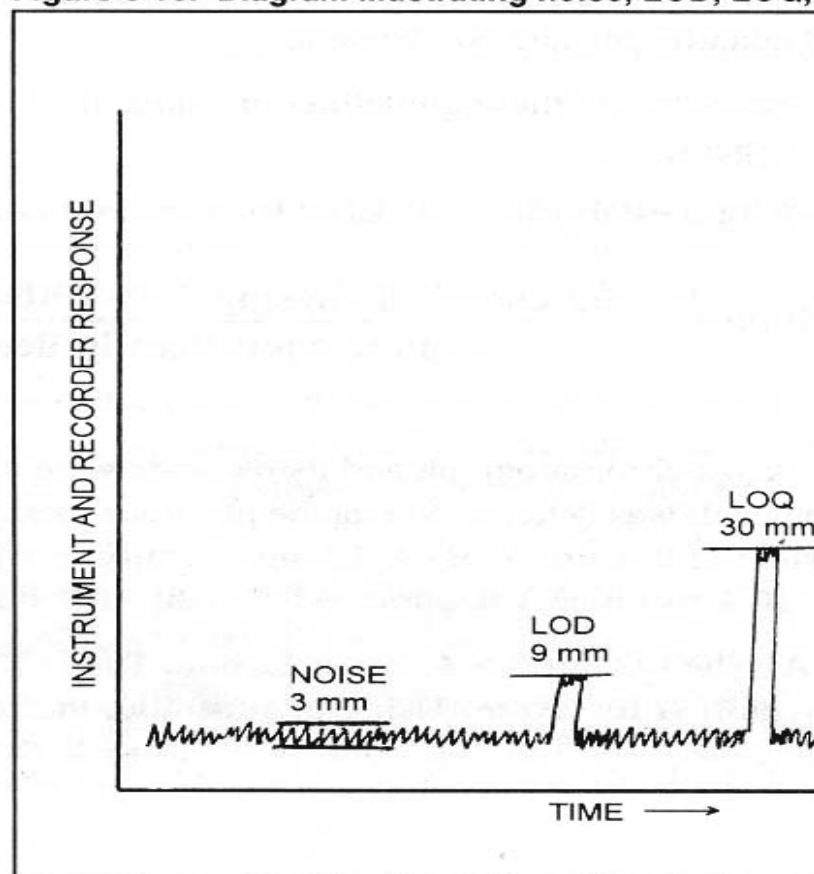
Parametri kvaliteta-neregulisani

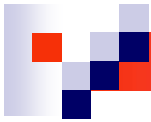
- ☐ lekovi,
- ☐ hormoni,
- ☐ neke industrijske hemikalije,
- ☐ sastojci kozmetičkih preparata,
- ☐ neki novi dezinfekcioni nusproizvodi
- ☐ neki pesticidi



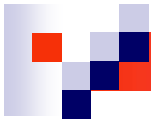
Treba li razlikovati koncentracije ispod MDL od onih ispod PQL?

Figure 6-16. Diagram illustrating noise, LOD, LOQ,

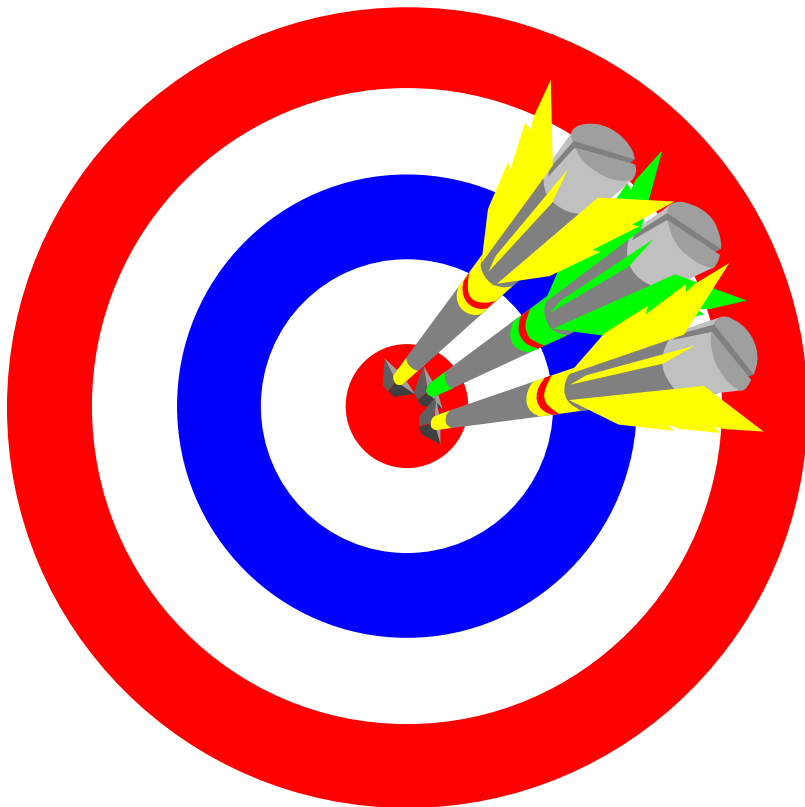




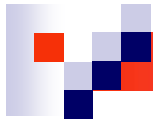
Hvala na pažnji!



Potvrda da se analitičkim metodom može dobiti očekivani rezultat (validnost metoda) obuhvata određivanje nekoliko parametara:



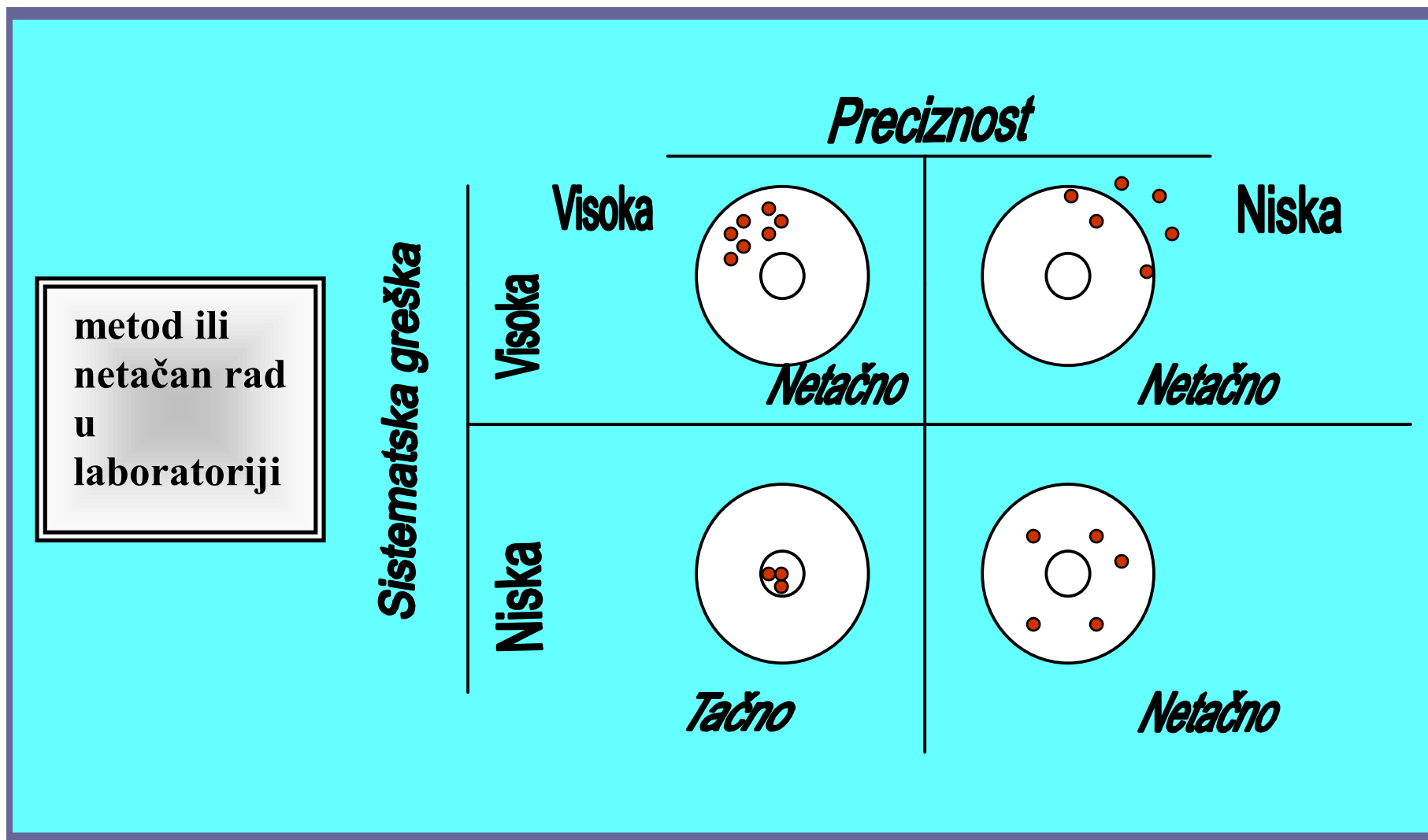
- ☐ **preciznost,**
- ☐ **tačnost,**
- ☐ **linearnost opsega merenja,**
- ☐ **limit detekcije**
- ☐ **limit kvantitacije**
- ☐ **primena u različitim radnim uslovima i**
- ☐ **stabilnost metoda**



Sve promenljive u nekoj metodi moraju se uzeti u obzir pri validaciji za određeni matriks:

-  1. *procedura uzorkovanja*
-  2. *priprema uzorka*
-  3. *hromatografsko razdvajanje*
-  4. *detekcija*
-  5. *ocena rezultata*

Veličina sistematske greške i preciznost zajedno određuju tačnost metoda

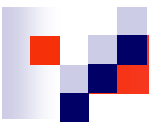




Izračunavanje sadržaja ukupnih rastvorenih materija

$0,6 \text{ (alkalitet)} + \text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Cl} + \text{SO}_4 + \text{SiO}_3 + (\text{NO}_3\text{--N}) + \text{F}$

Ako je razlika, između izmerene i izračunate koncentracije **veća od 20%**, odabrani konstituenti za izračunavanje se moraju ponovo analizirati.

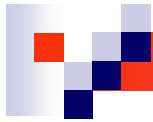


Ravnoteža katjona i anjona

$$\% \text{ razlike} = [(\Sigma \text{ katj} - \Sigma \text{ anj}) / (\Sigma \text{ katj} + \Sigma \text{ anj})] \times 100$$

Kriterijum prihvatljivosti:

Zbir anjona (meq/l):	Kriterijum prihvatljivosti:
0 – 3,0	$\pm 0,2 \text{ meq/l}$
3,0 – 10,0	$\pm 2\%$
20,0 – 800,0	$\pm 2\text{-}5\%$



Odnos sadržaja ukupnih rastvorenih materija i električne provodljivosti

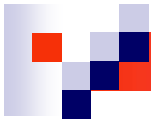
Odnos mg/l i provodljivosti (izražene u $\mu\text{S}/\text{cm}$) treba da bude u opsegu od 0,55 do 0,7.



Veza između provodljivosti i zbira katjona ili zbira anjona

Izračunata vrednost za ukupne katjone ili ukupne anjone (izražena u meq/l) i pomnožena sa 100, treba da bude blizu izmerene vrednosti za provodljivost (u $\mu\Omega/\text{cm}$).

U suprotnom proveriti provodljivost i ako se dobija ista vrednost, ponovo analizirati katjone i anjone.



Oprema

- Za uzorkovanje
- Za pripremu uzoraka
- Za merenje
- Pre stavljanja u upotrebu, oprema mora da bude etalonirana i proverena radi utvrđivanja ispunjenosti zahteva laboratorijskih specifikacija, kao i usklađenosti sa odgovarajućim standardnim specifikacijama.
- Opremom mora da rukuje ovlašćeno osoblje. Kad god je pogodno, sva oprema treba da bude obeležena, šifrirana ili na drugi način identifikovan status njenog etaloniranja.

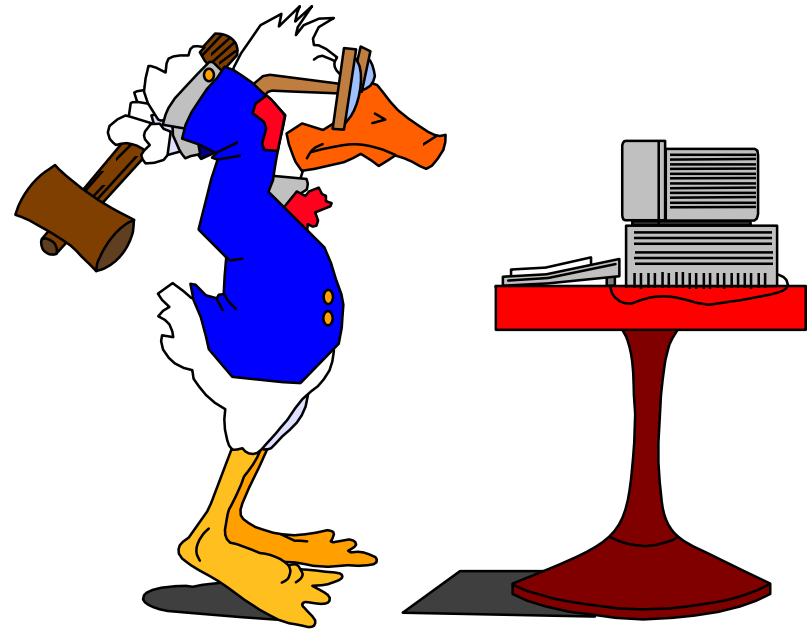
Kalibracija analitičkog sistema i kontrola rada laboratorijskih instrumenata

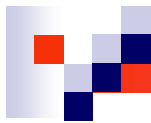
■ *Kalibracija instrumenata:*

- ◆ na terenu
- ◆ u laboratoriji

■ *Kalibracija rastvora*

Od izuzetnog značaja za obezbeđenje kvaliteta je i redovna kontrola rada laboratorijskih instrumenata.





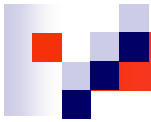
Kontrola

- proizvoda,
 - reagenasa
 - potrošnog materijala
-
- Pri tome je posebno značajna upotreba referentnih materijala



Drugi značajni faktori koji se moraju kontrolisati i kojima se mora upravljati

- ljudski faktori;
- uslovi smeštaja i radne sredine;
- metoda validacije;
- oprema;
- sledljivost merenja;
- Uzorkovanje i rukovanje uzorcima za ispitivanje.



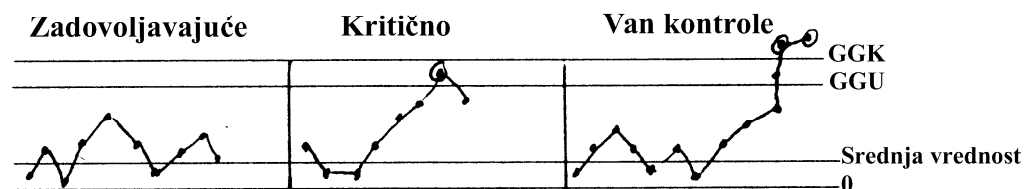
Praćenje upravljanja kvalitetom

- pravilna upotrebu overenih referentnih materijala i/ili internu kontrolu kvaliteta korišćenjem sekundarnih referentnih materijala;
- učešće u programima međulaboratorijskih poređenja ili programima ispitivanja osposobljenosti;
- ponavljanje ispitivanja korišćenjem istih ili različitih metoda;
- ponovno ispitivanje čuvanih uzoraka;
- korelaciju rezultata za različite karakteristike uzorka.

Upozoravajući i kontrolni limiti za tačnost i preciznost

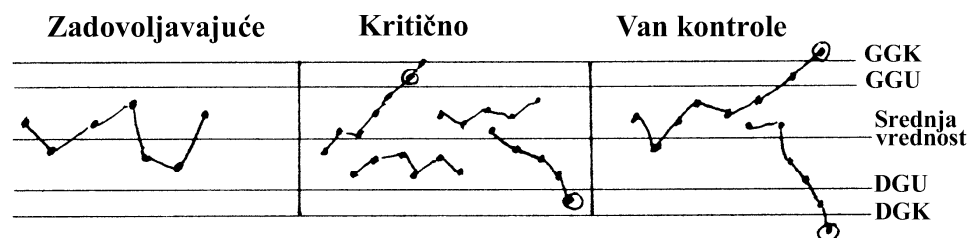
Limiti	Tačnost	Preciznost
Gornja upozoravajuća granica	$\bar{x} + 2s$	$\bar{x} + 2s$
Donja upozoravajuća granica	$\bar{x} - 2s$	0
Gornja kontrolna granica	$\bar{x} + 3s$	$\bar{x} + 3s$
Donja kontrolna granica	$\bar{x} - 3s$	0

Grafici za kontrolu preciznosti

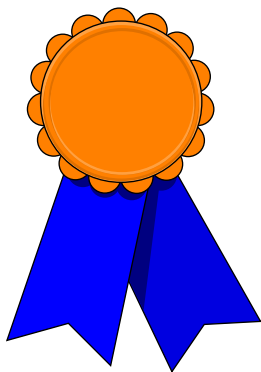


- Zadovoljavajuće** - Podaci su promenljivi, ali ne pokazuju neki trend i nalaze se ispod granice upozorenja.
- Kritično** - Bilo koja tačka iznad gornje granice upozorenja (GGU). Sedam uzastopnih tačaka u istom pravcu pokazuju trend porasta.
- Van kontrole** - Bilo koja tačka iznad gornje granice kontrole (GGK).

GRAFICI ZA KONTROLU TAČNOSTI

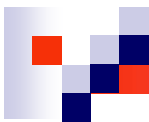


- Zadovoljavajuće** - Podaci su promenljivi, ali ne pokazuju neki trend i nalaze se unutar granice upozorenja.
- Kritično** - Bilo koja tačka izvan gornje i donje granice upozorenja (GGU i DGU). Sedam uzastopnih tačaka u istom pravcu koje pokazuju trend porasta ili trend opadanja.
- Van kontrole** - Bilo koje tačke izvan gornje i donje granice kontrole (GGK i DGK).



***Bilo šta de se promeni kod nekog metoda
potrebno je izvršiti njegovu revalidaciju.***





Metode analize

- Titrimetrijske, konduktometrijske, turbidimetrijske, kolorimetrijske
- Različiti načini analize TOC
- AAS (plamena i elektrotermalna)
- ICP (AES, MS)
- Jonska hromatografija (kolorimetrija, titrimetrija, fluorescentni det., elektrometrija)
- Gasna hromatografija (FID, ECD, MS, PID, NPD, i dr)
- HPLC (UV ili MS)

- ? Univerzalni ili selektivni detektori (tandem masena spektrometrija)
- ? Granica detekcije i kvantitacije

Specifična primena hromatografskih tehnika za pojedina jedinjenja (WHO)

<i>GC</i>		<i>GC/PD</i>		<i>GC/FPD</i>		<i>GC/TID</i>	
NTA	+++	1,2-dihlorbenzen	+++	Hlorpirifos	+	Karbofuran	++
Metoksihlor	+++	1,4-dihlorbenzen	+++			Pendimetalin	++
Trifluralin	+++	2,4,5-T	+			Simazin	+
Monohloroacetat	++					Akrilamid	+
Akrilamid	+					Hlorpirifos	+++
+Granica detekcije se nalazi između preporučene vrednosti i 1/10 ove vrednosti ++Granica detekcije se nalazi između 1/10 i 1/50 preporučene vrednosti +++Granica detekcije se nalazi ispod 1/100 preporučene vrednosti							



Preciznost

Preciznost merenja se određuje ponovljenim analizama uzoraka ili stabilnih standarda ili pak analizom po proceduri standardnog dodataka.

$$SD = \sqrt{E(x - \bar{x})^2 / n - 1}$$

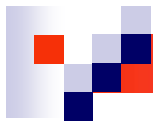
E – zbir, x - merena vrednost, $\bar{x}$ - srednja vrednost merenja, n -broj merenja

$$RSD = CV \times 100$$

CV - koeficijent varijacije koji se računa kao količnik standardne devijacije i srednje vrednosti merenja (SD/)

RPD predstavlja razliku između vrednosti za duplikate merenja, podeljenu srednjom vrednosti duplikata merenja i pomnoženu sa 100.

$$RPD = [(A - B)/(A + B)] \times 200$$



Tačnost

Slaganje rezultata sa pravom vrednošću.

Rezultati metoda mogu se porediti sa referentnim metodom, za koga smatramo da nema sistematsku grešku.

U uzorak se može dodati analit u vidu referentnog materijala. Nakon ekstrakcije i injektiranja, odgovor se može porediti sa rezultatom kada se referentni materijal doda u čisti rastvarač.

Efikasnost ekstrakcije iz matriksa u odnosu na čisti standard koji nije prošao pripremu je definisana kao **APSOLUTNI RECOVERY**.

RELATIVNI RECOVERY se meri poređenjem rezultata za matriks i čist rastvarač koji prolaze kompletnu proceduru.

Ako se koristi interni standard, njegov recovery treba posebno odrediti

TAČNOST

Predstavlja meru razlike između **srednje vrednosti serije podataka** (rezultata analize) i **prave vrednosti datog podataka** (koncentracija neke supstance). Da bismo je odredili potrebni su nam **uzorci definisane koncentracije**.

Tačnost se mora proveravati speregnuto sa preciznošću jer neprecizno određena koncentracija supstance na koji se dodaju poznata količina (metoda standardnog dodatka) može uticati na krajnji rezultat.

□ relativna greška

$$\% \sigma = \frac{x - T}{\bar{x}}$$

- srednja vrednost 7-20merenja

T - prava vrednost date koncentracije analiziranog kontituenta

□ "recovery" vrednost

% "recovery" = analitička vrednost x 100/stvarna vrednost

% "recovery" dodatka pri "spajkovanju" rastvora (%R_{sp}) = (Vrednost za uzorak sa dodatkom - vrednost za uzorak bez dodatka) x 100/vrednost dodatka

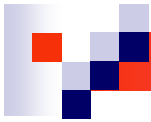
□ procenat pokrivenosti rezultata

$$\%P = \left(\frac{\bar{x}_u}{x_d + \bar{x}_s} \right) \cdot 100$$

x_u - srednja vrenost ukupne koncentracije analiziranog konstituenta u uzorku

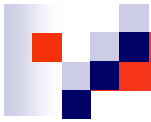
x_s - srednja vrednost postojeće koncentracije analiziranog konstituenta dobijene analizom uzorka

x_D - dodata koncentracija analiziranog konstituenta



Granice detekcije

- **Granica detekcije metoda (MDL)** - najmanja koncentracija nekog analita koja može biti merena i određena sa sigurnošću od 98% da je veća od vrednosti za slepu probu. $MDL = s \times 3.14$.
- **Praktična granica kvantitacije (PQL)** $PQL = s \times 10$. Ova desetostruka vrednost standardne devijacije odgovara nesigurnosti od $\pm 30\%$ merene vrednosti sa intervalom poverenja od 98%.
- **Granica detekcije instrumenta (IDL)**



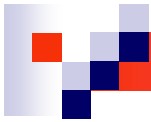
Kolaborativan test

Da bi novi ili modifikovani metod postao standardan, neophodno je izvršiti tzv. kolaborativni test.

Različite laboratorije koriste standardnu radnu proceduru da analiziraju određen broj uzoraka kako bi se odredila sistematska greška i preciznost metoda.

Mora se definisati:

1. SRP
2. broj promenljivih koje će se testirati
3. broj nivoa na kojima će se testirati
4. broj ponovljenih analiza



Promenljive obuhvataju:

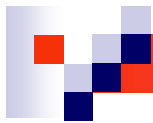
- različite laboratorije
- aparaturu
- operatore
- nivoe koncentracija

broj ponovljenih analiza se računa:

$$r > 1 + (30/P)$$

P-proizvod promenljivih parametara

Laboratory	Result <i>mg/L</i>	Experimental $x \pm s$	Deviation	
			From Known	From Grand Average
1	32.7	34.7 ± 1.8	2.0	1.7
	35.2			
	36.3			
2	32.6	33.3 ± 0.6	0.6	0.3
	33.7			
	33.6			
3	30.6	31.2 ± 1.0	-1.5	-1.8
	30.6			
	32.4			
4	32.6	33.0 ± 0.8	0.3	0
	32.5			
	33.9			
5	32.4	32.6 ± 0.8	-0.1	-0.4
	33.4			
	32.9			
$(\Sigma x)/n = 33$ $s = 1.5$			$\Sigma = 1.3$	$\Sigma = -0.2$



KONTROLA KVALITETA U ANALIZI ORGANSKIH KOMPONENTI

-  Pri eksternoj kalibraciji minimum tri tačke
-  Pri kalibraciji sa internim standardom minimum tri tačke. kriva se priprema za svaku od komponenti i ako se dobije linearni odgovor ($<20\%$ RSD) treba koristiti u računu srednji faktor odgovora instrumenta. kalibraciju treba verifikovati dnevno, a sve komponente treba da budu u granicama od 20% od stvarne vrednosti.