

Akreditacija laboratorija za ispitivanje otpadnih voda prema normi HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Pantaler Županić, Manuela

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:608203>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-08**

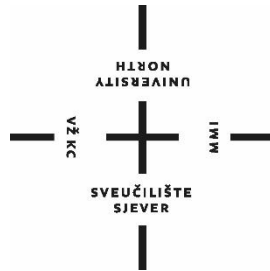


Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)



SVEUČILIŠTE SJEVER
SVEUČILIŠNI CENTAR VARAŽDIN



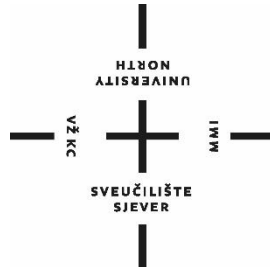
DIPLOMSKI RAD 002/STR/2020

AKREDITACIJA LABORATORIJA ZA
ISPITIVANJE OTPADNIH VODA PREMA NORMI
HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Manuela Pantaler Županić

Varaždin, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE SJEVER
SVEUČILIŠNI CENTAR VARAŽDIN
Studij Strojstva



DIPLOMSKI RAD 002/STR/2020

AKREDITACIJA LABORATORIJA ZA
ISPITIVANJE OTPADNIH VODA PREMA NORMI
HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Student:

Manuela Pantaler Županić, 0801/336D

Mentor:

prof.dr.sc. Živko Kondić

Varaždin, srpanj 2020.

Prijava diplomskog rada

Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

ODJEL	Odjel za strojarstvo		
STUDIJ	diplomski sveučilišni studij Strojarstvo		
PRISTUPNIK	Manuela Pantaler Županić	MATIČNI BROJ	0801/336D
DATUM	16.06.2020.	KOLEGIJ	Certifikacija proizvoda i sustava
NASLOV RADA	Akreditacija laboratorija za ispitivanje otpadnih voda prema normi HRN EN ISO/IEC 17025:2017		
NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU	Laboratory Accreditation for wastewater analysis according to HRN EN ISO/IEC 17025:2017 standard		
MENTOR	prof.dr.sc. Živko Kondić	ZVANJE	Redoviti profesor
ČLANOVI POVJERENSTVA	1. doc.dr.sc. Tomislav Veliki, predsjednik povjerenstva 2. prof.dr.sc. Živko Kondić, mentor, član 3. doc.dr.sc. Zlatko Botak, član 4. doc.dr.sc. Matija Bušić, rezervni član 5. _____		

Zadatak diplomskog rada

BROJ 002/STR/2020

OPIS

Pristupnica u svome diplomskom radu treba obraditi slijedeće:

- Ukratko opisati postupaka akreditacije kroz preduvjetne aktivnosti, prijavu za akreditaciju, postupak ocjenjivanja i donošenje odluke o akreditaciji.
- Opisati zahtjeve međunarodne norme ISO/IEC 17025:2017 kroz strukturu zahtjeva. posebno se usmjeriti na pojašnjenje zahtjeva za resurse, procese i zahtjeve za sustav upravljanja.
- Opisati postupak pripreme dokumentacije za akreditaciju laboratorija (organizacija laboratorija, upravljanje dokumentiranim informacijama i interna dokumentacija)
- Detaljno razraditi postupak određivanja pH vrijednosti prema zahtjevima norme HRN EN ISO 10523:2012.
- U praktičnom dijelu diplomskog rada potrebno je obraditi validacijski izvještaj za metodu određivanja pH vrijednosti (parametri, kriteriji, rezultati, mjerna nesigurnost)
- U završnom dijelu diplomskog rada pristupnica se treba kritički osvrnuti na svoj rad te ograničenja koja su bila aktualna tijekom izrade.

ZADATAK URUČEN

03. 07. 2020



Predgovor

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu. Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Živku Kondiću na njegovoj pomoći i razumijevanju tijekom izrade ovog rada te na njegovom trudu i savjetima koji su pridonijeli izradi rada. Zahvaljujem se svim zaposlenicima Laboratorija Tehnološke službe odvodnje na nesebičnoj pomoći i razumijevanju za moja pitanja. Na kraju velika zahvala mojoj obitelji bez koje sve ovo ne bi bilo moguće.

Sažetak

Predmet diplomskog rada bio je akreditiranje laboratorija prema normi HRN EN ISO/IEC 17025:2017. Detaljno je opisan način rada za obavljanje djelatnosti ispitivanja otpadnih voda sukladno zadanoj normi kao i sve potrebne aktivnosti prilikom akreditacije laboratorija. Sastavni dio kvalitetnog vođenja laboratorija je izrada i vođenje dokumentacije određeno pravilnikom Hrvatske akreditacijske agencije. Shodno tome, praktični rad je razrađen prema normi HRN EN ISO 10523:2012 sa opisom izvođenja elektrometrijske metode za određivanje pH vrijednosti otpadne vode. Također je i napravljen validacijski izvještaj s mjernom nesigurnošću kao osnova kvalitete analitičkog mjerenja.

Ključne riječi: akreditiranje, norma, otpadne vode, dokumentacija, elektrometrijska metoda, pH vrijednost, validacijski izvještaj, mjerna nesigurnost, analitičko mjerenje.

Summary

The subject of this thesis is a laboratory accreditation according to the HRN EN ISO/IEC 17025:2017 standard. The way of wastewater analysis is described in details in accordance with the given standard, as well as all the other activities made during the lab accreditation. The constituent part of a quality lab management is documentation making and management set by the Croatian Accreditation Agency regulations. Accordingly, the practical work is elaborated according to the HRN EN ISO 10523:2012 standard with the electrometric method description in order to calculate the wastewater pH value. A validation report with measurement uncertainty is also made as a basis for a quality analytical measurement.

Key words: accreditation, standard, wastewater, documentation, electrometric method, pH value, validation report, measurement uncertainty, analytical measurement

Popis korištenih kratica

NN	Narodne novine.
BPK	Biokemijska potrošnja kisika.
ViO	Vodoopskrba i odvodnja.
HRN	Hrvatska norma.
EN	Europska norma.
ISO	International Organization for Standardization.
ISO/IEC	International Organization for Standardization / International Electrotechnical Commission.
HRN EN ISO/IEC 17025	Akreditacija -Ispitni i umjerni laboratoriji.
HRN EN ISO/IEC 17020	Akreditacija- Nadzorne/inspekcijske organizacije.
HAA	Hrvatska akreditacijska agencija.
TOS	Tijelo za ocjenu suglasnosti.
LTSO	Laboratorij Tehnološke službe odvodnje
LPKO	Laboratorijski priručnik kvalitete odvodnje

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Postupak akreditacije.....	3
2.1.	Predprijavne aktivnosti.....	6
2.1.1.	Upit.....	6
2.1.2.	Prijavni dokumenti.....	6
2.1.3.	Informativni sastanak.....	7
2.2.	Prijava za akreditaciju.....	7
2.2.1.	Dostava prijavnih dokumenata.....	7
2.2.2.	Pregled prijavnih dokumenata.....	7
2.2.3.	Ugovaranje.....	8
2.3.	Ocjenjivanje.....	8
2.3.1.	Dostava dokumentacije sustava upravljanja.....	8
2.3.2.	Imenovanje ocjenitelja.....	8
2.3.3.	Ocjena dokumentacije sustava upravljanja.....	9
2.3.4.	Predocjenjivanje.....	10
2.3.5.	Ocjenjivanje na licu mjesta.....	10
2.4.	Donošenje odluke o akreditaciji.....	11
2.4.1.	Prethodne aktivnosti.....	11
2.4.2.	Prijedlog ocjenitelja o akreditaciji.....	11
2.4.3.	Preporuka Odbora za akreditaciju.....	12
2.4.4.	Odluka o akreditaciji.....	12
2.4.5.	Potvrda o akreditaciji.....	12
2.4.6.	Registar akreditiranih tijela za ocjenjivanje sukladnosti.....	13
2.4.7.	Dokumentacija akreditiranog tijela pohranjena u HAA.....	13
2.5.	Norma ISO/IEC 17025:2017.....	15
2.5.1.	Opći zahtjevi.....	15
2.5.2.	Strukturni zahtjevi.....	15
2.5.3.	Zahtjevi za resurse.....	16
2.5.4.	Zahtjevi za procese.....	17
2.5.5.	Zahtjevi za sustav upravljanja.....	19
2.5.6.	Razlika između norme ISO/IEC 17025:2017 u odnosu na prethodnu.....	20
3.	Priprema dokumentacije za akreditaciju.....	21
3.1.	Organizacija laboratorija.....	22
3.2.	Upravljanje dokumentima.....	23
3.3.	Interna dokumentacija.....	25
4.	Određivanje pH vrijednosti (HRN EN ISO 10523:2012).....	28
4.1.	Nazivi i definicije.....	28

4.2.	Načelo.....	29
4.3.	Smetnje.....	29
4.4.	Reagensi.....	29
4.5.	Uređaji.....	30
4.6.	Uzorkovanje.....	30
4.7.	Postupak.....	31
4.7.1.	Priprema.....	31
4.7.2.	Kalibracija i podešavanje mjerne opreme.....	31
4.7.3.	Mjerenje uzoraka.....	32
4.7.4.	Izražavanje rezultata.....	32
4.8.	Izvještaj.....	32
5.	Validacijski izvještaj za metodu određivanja pH vrijednosti.....	34
5.1.	Parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti.....	34
5.2.	Rezultati.....	34
5.2.1.	Preciznost.....	36
5.2.2.	Intermedijarna preciznost.....	41
5.2.3.	Granica kvantifikacije.....	46
5.3.	Mjerna nesigurnost.....	47
5.4.	Prepoznavanje sastavnica nesigurnosti i definiranje mjerne veličine.....	48
5.5.	Kvantifikacija izvora nesigurnosti.....	49
5.5.1.	Nesigurnost iz validacije metode.....	49
5.5.2.	Računanje sastavljene i proširene mjerne nesigurnosti.....	54
6.	Zaključak.....	56
7.	Literatura.....	58
	Popis slika.....	59
	Popis tablica.....	60
	Prilozi.....	61

1. Uvod

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene industrijske, sanitarne, oborinske i druge vode koje se nakon upotrebe kanalizacijskim sustavom odvede na tretman, to jest pročišćavanje, te se nakon toga vraćaju u okoliš. Podjela otpadnih voda može svrstati u četiri kategorije:

- industrijske,
- sanitarne,
- oborinske
- i druge.

Industrijske otpadne vode su sve otpadne vode, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda, koje se ispuštaju iz prostora korištenih za obavljanje trgovine ili industrijske djelatnosti.

Sanitarne otpadne vode su otpadne vode koje se nakon korištenja ispuštaju iz stambenih objekata i uslužnih objekata te koje uglavnom potječu iz ljudskog metabolizma i aktivnosti kućanstava.

Oborinske vode su otpadne vode koje nastaju ispiranjem oborinama s površina prometnica, parkirališta ili drugih površina, postupno otapajući onečišćenja na navedenim površinama.

Budući da su otpadne vode sve potencijalno onečišćene industrijske, sanitarne, oborinske i druge vode one mogu također biti i otpadne vode iz vozila i plovila koje ne spadaju u standardne tri kategorije. Komunalne otpadne vode su otpadne vode sustava javne odvodnje koje čine sanitarne otpadne vode ili otpadne vode koje su mješavina sanitarnih otpadnih voda s industrijskim otpadnim vodama i/ili oborinskim vodama određene aglomeracije. Svaka od tih kategorija kao i sama definicija otpadnih voda u Republici Hrvatskoj jasno je definirana Zakonom o vodama (NN66/19).

Prema Zakonu o vodama definirane su granične vrijednosti emisija tvari koje su dozvoljene u otpadnim vodama koje se ispuštaju u okoliš bez potrebnog pročištača i sličnih uređaja. Kako bismo znali u kakvom su stanju otpadne vode potrebno je provesti niz laboratorijskih analiza upravo iz razloga kako bi se moglo odrediti da li postoji potreba za pročištačem ili je otpadna voda sigurna za okoliš. Granične vrijednosti emisije propisuju se za pojedine onečišćujuće tvari ili skupine onečišćujućih tvari:

- u industrijskim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u građevine za javnu odvodnju ili u individualni sustav odvodnje i
- u svim pročišćenim ili nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode.

Neke od tvari koje se ispituju su : BPK, razina otopljenog kisika, fosfora, pH vrijednosti itd.

Laboratoriju Tehnološke službe odvodnje (Sektora odvodnje u ViO) Hrvatska akreditacijska agencija izdala je 02.06.2016. Potvrdu o akreditaciji koja vrijedi pet godina za ispitivanje otpadnih voda sukladno normi HRN EN ISO/IEC 17025. Potvrdom o akreditaciji dokazana je osposobljenost organizacije za obavljanje određenih ispitivanja i mjerenja u skladu sa svim zahtjevima norme, za razliku od norme HRN EN ISO/IEC 17020 kojom bi se dokazala kompetentnost za obavljanje nadzora/inspekcije.

2. Postupak akreditacije

Prije samog postupka akreditacije potrebno je utvrditi da li je akreditacija zaista potrebna ili nije. Da li ta akreditacija nosi više pozitivnih ili negativnih stvari ukoliko ih ima.

Prednosti akreditacije laboratorija:

- Poboljšana unutarnja organizacija laboratorija (smanjenje praznih hodova, pojednostavljivanje određenih procedura, postavljanje jasnih zahtjeva koje usluge laboratorij treba od drugih odjela i sl.).
- Očuvanje znanja i iskustava.
- Lakša priprema referenci i promidžbenih materijala.
- Brže uvođenje u posao novih zaposlenika.
- Motivacija zaposlenih i razvoj svijesti o vlastitim sposobnostima i dostignućima.
- Poticanje timskog rada i komunikacije.
- Razvoj suradnje s konkurentskim laboratorijima na razmjenu znanja i postavljanja zajedničkih zahtjeva prema korisnicima usluga, dobavljačima, zakonodavcu, društvu općenito [5].
- Povećanje povjerenja kupaca.
- Očekivanost rezultata.
- Međunarodno priznati rezultati .

Nedostaci akreditacije laboratorija:

- Povećani materijalni troškovi.
- Redoviti nadzorni pregledi.
- Povećani angažman osoblja.
- Povećanje proizvodnje dokumenata i zapisa.
- Povećanje cijene usluga.
- Akreditacija se mora održavati i obnavljati [6].

Kao što se lako da iščitati troškovi su glavni nedostatak akreditacije. Troškovi akreditacije mogu se lako podijeliti na dvije skupne. Prva skupina troškova je akreditacijska pristojba i nju je relativno lako odrediti. Prema trenutno važećem „Pravilniku o utvrđivanju visine i načina plaćanja naknada za pokriće troškova u postupku ovlašćivanja (akreditacije)“ – Narodne novine br. 44/2001, naknade za pokriće troškova u postupku akreditacije iznose prema tablici 1.

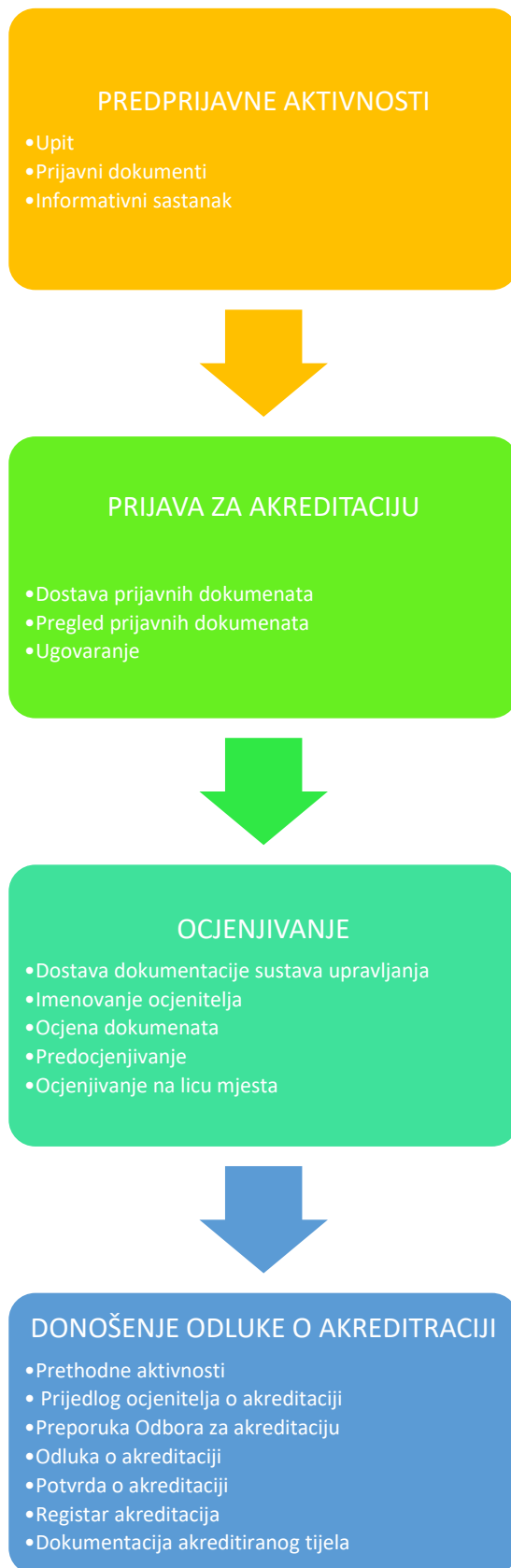
Tablica 1: Naknada za pokriće troškova u postupku ovlašćivanja (akreditacije) [7]

	Aktivnost	Iznos (kn)
1.	Pokretanje postupka akreditacije	7.000,00
2.	Prethodni postupak (upoznavanje podnositelja zahtjeva s postupkom i uvjetima)	4.000,00
3.	Vođenje postupka akreditacije a) Za laboratorije b) Za pravne osobe za potvrđivanje c) Za proširenje područja ovlaštenja	12.000,00 16.000,00 5.000,00
4.	Vođenje postupka godišnjeg ocjenjivanja a) Za laboratorije b) Za pravne osobe za potvrđivanje	3.500,00 5.000,00
5.	Ocjenjivanje (po ocjenitelju-dan)	2.600,00

Zbrajanjem svih ovih stavki dolazimo do izračuna da sam proces akreditacije iznosi između dvadesetpet i trideset tisuća kuna. Druga skupina troškova odnosi se na sam laboratorij i nije lako odrediti troškove. Ono što treba uzeti u obzir je svakako:

- Veličina laboratorija.
- Broj metoda koje se želi akreditirati.
- Spremnost laboratorija što se dokumentacije tiče.
- Predznanje osoblja o akreditaciji i sustavima kvalitete općenito.
- Zauzetost laboratorija tekućim poslovima.
- Rokovi propisani postupkom akreditacije.
- Zauzetost akreditacijske službe, odnosno preklapanja rasporeda [5].

Nakon svih prednosti i nedostataka potrebno je odlučiti da li je akreditacija potrebna, ukoliko je odgovor pozitivan na slici 1 prikazan je dijagram toka akreditacije.



Slika 1: Dijagram toka akreditacije

2.1. Predprijavne aktivnosti

Nakon detaljnog promišljanja o svim pozitivnim i negativnim stranama akreditacije, pa čak i ako uprava laboratorija nije sigurna u svoju odluku slobodno pošalje upit pa se može naknadno odlučiti o tome da li je to zbilja potrebno.

2.1.1. Upit

Laboratorij ili organizacija upitom se treba obratiti Hrvatskoj akreditacijskoj agenciji (HAA) da bi uspostavili kontakt oko eventualne akreditacije laboratorija.

Upit se može dostaviti :

- Pismeno (pošta, e-pošta, faks),
- Usmeno (telefon),
- Tijekom osobnog posjeta sjedištu HAA
- Putem usluge e-upit za akreditaciju.

Upit treba sadržavati ove podatke:

- opće podatke o organizaciji zainteresiranoj za akreditaciju:
 - naziv, sjedište, , telefon, faks, email, ime i prezime osobe za kontakte, pravni status stranke akreditacijsku shemu i područje akreditacije. [8].

2.1.2. Prijavni dokumenti

Kroz desetak dana nakon poslanog upita, na adresu poštom dolazi cjelokupna prijavna dokumentacija. Prijavni dokumenti se sastoje od :

- HAA obrasca za prijavu i dodatka u kojem se upisuju metode za akreditaciju.

U dopisu koji je također navedeno koje sve dokumente laboratorij mora poslati, kao i Pravila za akreditaciju. U ovoj fazi još uvijek nema novčane naknade za laboratorije, te se ona kao takva smatra neobavezna. [9]

2.1.3. Informativni sastanak

Na zahtjev stranke može se organizirati informativni sastanak koji se obično organizira prije nego se podnese prijava za akreditaciju. Svrha sastanka je:

- Utvrđivanje da li je djelatnost predmet akreditacije
- Određivanje područja akreditacije,
- Upoznavanje stranke s kriterijima [8]

2.2. Prijava za akreditaciju

Nakon ispunjenja sve prijavne dokumentacije, upisuju se metode za koje se želi akreditirati i uspostavi sustav upravljanja prema normi HRN EN ISO/IEC 17025. Nakon toga može se poslati kompletna prijava sa svojim Priručnikom za kvalitetu i postupcima. Najvažnije je da laboratorij mora prije podnošenja prijave provesti unutrašnji audit¹. Kada u HAA zaprimimo sve prijavne dokumente dopis će biti poslan u kojem se navodi da je prijava potpuna i navodi se ime voditelja predmeta koji će voditi laboratorij kroz cijeli proces akreditacije. Laboratorij zatim dobiva Ugovor o akreditaciji i troškovnik. [9].

2.2.1. Dostava prijavnih dokumenata

Dostava prijavnih dokumenata se podnosi nakon što stranka donese odluku da su spremni za akreditaciju i nakon što to može potkrijepiti dokumentacijom o sustavu upravljanja koje je temeljen na normi i drugim dokumentima. Tek nakon što su svi dokumenti prikupljeni znači da je organizacija ili laboratorij spreman za ocjenjivanje.[8].

2.2.2. Pregled prijavnih dokumenata

Svi dokumenti koji su zaprimljeni upisuju se u bazu prijava i evidentiraju u HAA. Prva faza nakon zaprimanja dokumenata odnosi se na ocjenjivanje valjanosti i potpunosti prijavnih dokumenata i podataka. Pismenom potvrdom stranka će biti obaviještena o primitku prijave. Ukoliko je prijava nepotpuna, stranka će biti obaviještena o dokumentima, podacima i

¹ sustavan, neovisan i dokumentiran proces prikupljanja i vrednovanja objektivnih dokaza o ispunjenju i zadovoljenju kriterija prema kojima se audit provodi

informacijama koje nedostaju. Ukoliko se dogodi da HAA ne može prihvatiti prijavu podnositelj prijave odnosno stranka bit će obaviješten o razlozima odbijanja, u pisanome obliku, a svi prijavni dokumenti bit će vraćeni. [8]

2.2.3. Ugovaranje

Ugovor o obavljanju poslova akreditacije HAA dostavlja podnositelju prijave akreditacije nakon uvida u sve prijavne dokumente i zapise. Zajedno sa potpisanim ugovorima podnositelj zahtjeva zaprima i troškovnik koji je dužan potpisati i vratiti u HAA i s time se smatra da je ugovor sklopljen. S datumom potpisivanja ugovora i troškovnika smatra se da je započela akreditacija. [8]

2.3. Ocjenjivanje

Najvažniji i ujedno i najzahtjevniji dio postupka akreditacije je naravno proces ocjenjivanja. Sastoji se od dva dijela i to su ocjenjivanje dokumentacije i ocjenjivanje u laboratoriju.

2.3.1. Dostava dokumentacije sustava upravljanja

Zahtijevani broj kontroliranih/nadziranih primjeraka podnositelj prijave dostavit će HAA i svu dokumentaciju potrebnu za sustava upravljanja, i sve potrebne zapise. Nakon čega su oni dužni ustanoviti da li su dostavljeni svi potrebni dokumenti i spisi. Ukoliko postoji potreba za nekim dokumentom koji nedostaje HAA će pravovremeno obavijestiti podnositelja zahtjeva.[8]

2.3.2. Imenovanje ocjenitelja

Ocjenjivanje se provodi pod nadzorom vodećeg ocjenitelja i jednog ili više ocjenitelja ili eksperta. O opsegu prijavljenog područja akreditacije ovisi mnogo toga, pa tako i sam broj potrebnih ocjenitelja. Zahtjeve neovisnosti, nepristranosti ali i čuvanje tajnih povjerljivih dokumenata svi članovi skupine ocjenitelja eksperte i ocjenitelje vježbenike, obvezni su zadovoljiti, a to potvrđuju svojim potpisom.

Pismeno očitavanje o sastavu ocjenitelja podnositelj prijave dužan je podnijeti HAA. O sastavu ocjenitelja podnositelj prijave ima pravo napisati zapis ili obrazloženje zašto se ne slaže

da određenom skupinom ocjenitelja. Ako HAA procijeni da je obrazloženje opravdano može odrediti drugu skupinu ocjenitelja, a ako se smatraju da je tužba valjana ostaju pri istom sastavu ocjenitelja. Ovo očitovanje HAA može razumjeti i kao žalbu pa shodno pravilniku HAA-PR274; Pravila za rješavanje pritužbi i žalbi može se pokrenuti postupak. Podnositelj prijave ima 15 dana da podnese žalbu, ukoliko se podnositelj ne javlja, smatra se da je suglasan sa odlukom o ocjeniteljskoj skupini. [8]

2.3.3. Ocjena dokumentacije sustava upravljanja

Sukladnost priručnika za kvalitetu te ostalih zapisa i dokumenata norme utvrđuje se ocjenjivanjem dokumentacije. Izvještajem o ocjeni dokumentacije vodeći ocjenitelj donosi odluku o nastavku postupka akreditacije:

- provedba ocjenjivanja odmah
- provedba ocjenjivanja nakon otklanjanja nesukladnosti
- provedba predocjenjivanja
- da se ocjena na licu mjesta ne provede u slučaju kada je dokumentacija sustava upravljanja u nedostatnoj mjeri pripremljena za ocjenjivanje.

Ukoliko je potrebno nastaviti postupak akreditacije nakon uklanjanja određenih nesukladnosti TOS je dužan u roku od 6 mjeseci ukloniti određene nesukladnosti i o tome obavijestiti HAA i sve radnje dužan je potkrijepiti dokazima. Ukoliko to TOS ne učini postupak akreditacije se prekida i potrebno je ponovno krenuti od prijave. Kada vodeći ocjenitelj odluči temeljem dotadašnjeg ocjenjivanja da dokumentacija TOS-a nije primijenjena u mjeri u kojoj bi trebala biti, postupak se obustavlja iporučuj se račun na ime provedenih aktivnosti u postupku (prijavna pristojba, 1/3 troška vođenja postupka te trošak ocjenjivanja dokumentacije).

- Naplaćeni troškovi mogu se TOS-u priznati u okviru novog postupka akreditacije za kojeg se, u slučaju zainteresiranosti,
- Pokretanje novog postupka akreditacije nije moguće prije podmirenja ispostavljenih računa HAA u okviru postupka akreditacije koji je obustavljen. [8]

2.3.4. Predocjenjivanje

Na zahtjev podnositelja prijave za akreditaciju, HAA može provesti predocjenjivanje. Troškove predocjenjivanja također snosi sam podnositelj prijave. Takvo ocjenjivanje može zahtijevati i HAA nakon ocjene dokumentacije i procjene pripremljenosti podnositelja prijave za provedbu ocjenjivanja. U ovom procesu ocjenjivanje se stvarna pripremljenost podnositelja prijave.[8]

2.3.5. Ocjenjivanje na licu mjesta

Ocjenjivanje na licu mjesta jedna je od najvažnijih faza postupka akreditacije. Ocjenjivanje se provodi na način određen normom HRN EN ISO 19011; Smjernice za provođenje audita sustava upravljanja, a sastoji se od ove tri temeljne faze:

- uvodni sastanak,
- pregled i ocjenjivanje,
- završni sastanak.

Uvodni sastanak

Prije početka pregleda i ocjenjivanja, na uvodnom sastanku, ocjenitelji i predstavnici podnositelja prijave potvrđuju:

- ocjenjivanja
- konačno područje ocjenjivanja koje se nakon toga više ne smije mijenjati.

Pregled i ocjenjivanje

Podnositelj prijave mora tijekom ocjene dati sve relevantne dokumente na uvid ukoliko to zahtijevaju ocjenitelji. Također, dužni su omogućiti pristup u sve prostorije koje su u svezi sa zatraženim područjem akreditacije, kao i neometane kontakte s osobljem uključenim u postupke obuhvaćene ocjenjivanjem. Ocjenjivanje se provodi prema unaprijed utvrđenom i dogovorenom planu a ukoliko se ocjenjivanje proglašava predocjenjivanjem to znači da stupanj pripremljenosti TOS-a nije u skladu s određenom normom.

Završni sastanak

Skupina ocjenitelja na završnom sastanku obavještava predstavnike o rezultatima dosadašnjeg ocjenjivanja. [8]

2.4. Donošenje odluke o akreditaciji

U ovoj fazi posao laboratorija je gotov, i čeka da HAA administrativno riješe sve potrebne stvari.

2.4.1. Prethodne aktivnosti

S ovom fazom počinje ocjenjivanje u punom smislu riječi. Podnositelj prijave dužan je u roku od 3 mjeseca ispraviti sve nesukladnosti i dostaviti dokaze o popravnim radnjama. Nakon toga ponovo će ocjenitelji utvrditi da li su se određene stvari ispravile ili nisu. Ako je podnositelj zahtjeva uspješno ispravio sve potrebno tada na podnositelju zahtjeva ostaje jedino da čeka odluku o ocjeni. Ukoliko podnositelj prema ocjeni HAA nije uspio ukloniti i promijeniti se nesukladnosti ima pravo ponovo pokrenuti postupak akreditacije, ali tek nakon 6 mjeseci od datuma prekida akreditacije.

2.4.2. Prijedlog ocjenitelja o akreditaciji

Na temelju svih dosadašnjih postupaka i njihovog ocjenjivanja i završenog postupka s mogućim ispravicima i popravnim radnjama ocjenitelji daju HAA prijedlog u svezi s akreditacijom.

U tome su prijedlogu ove opcije:

- akreditacija se preporučuje u prijavljenom području,
- akreditacija se preporučuju u suženom području,
- akreditacija se ne preporučuje.

2.4.3. Preporuka Odbora za akreditaciju

Odbor za akreditaciju razmatra dokumentaciju provedenog postupka i to na temelju pregleda i ocjene dokumenata postupka te prijedloga ocjenitelja Odbor za akreditaciju donosi preporuku ravnatelju HAA.

2.4.4. Odluka o akreditaciji

Konačnu odluku o akreditaciji donosi sam ravnatelj, te se ona dostavlja podnositelju prijave koji ima pravo na žalbu u roku od 15 dana. Prema pravilima postupanja u slučaju žalbe dužan je postupati Odbor za žalbe HAA.

2.4.5. Potvrda o akreditaciji

Potvrda o akreditaciji bit će izdana tek nakon što se detaljnim i iscrpnim postupkom utvrdi da je podnositelj prijave zadovoljio sve propisane zahtjeve. Privitak je sastavni dio akreditacije u kojem je detaljno opisano područje same akreditacije. Podnositelj prijave zaprima Potvrdu o akreditaciji nakon podmirenja svih troškova provedenog postupka akreditacije. Potvrda o akreditaciji vrijedi najviše pet godina. Ukoliko ne postoje uvjeti za ocjenjivanjem 6 mjeseci nakon ocjenjivanja na licu mjesta, i prođe više vremena, vodeći ocjenitelj provesti će dodatno ocjenjivanje na licu mjesta koje će odgovarati predocjeni.

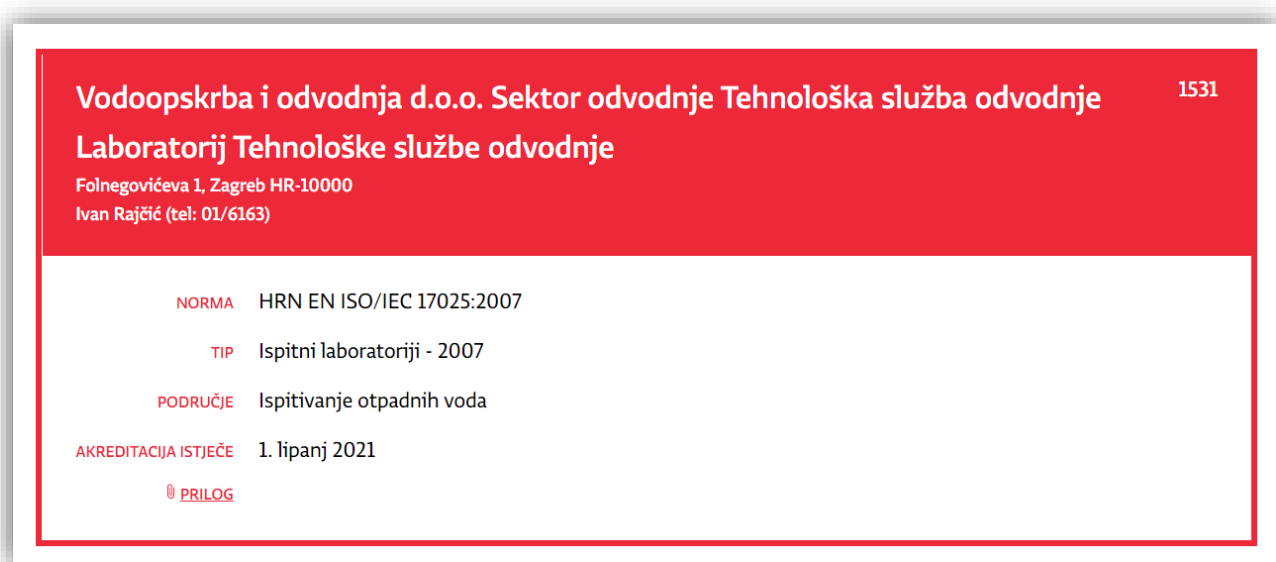
Takva ocjena služi da se vidi da li je možda u međuvremenu došlo do nekakvih primjena koji bi mogle utjecati na samu dodjelu akreditacije. Dodatne troškove snosi strana koja je odgovorna za dodatno ocjenjivanje, pa stoga to može biti ili podnositelj prijave ili HAA.

Ukoliko nakon godinu dana od ocjenjivanja na licu mjesta i to zbog krivnje podnositelja prijave ne steknu uvjeti za dodjelu akreditacije postupak se prekida i zatvara. Obnavljanje postupka nije moguće ukoliko svi troškovi nisu nadmireni i dok se ponovo ne podnese zahtjev za akreditaciju.

2.4.6. Registar akreditiranih tijela za ocjenjivanje sukladnosti

Na web stranici HAA postoji javan registar akreditiranih tijela za ocjenu suglasnosti, taj registar vodi i održava HAA. Kao što se lako da vidjeti na Slici 2 registar za određeno tijelo za ocjenu suglasnosti sadrži:

- Naziv i adresu akreditiranog tijela.
- Broj.
- Rok valjanosti potvrde o akreditaciji.
- Skraćeni opis područja akreditacije.
- Potpuni opis područja akreditacije.



Slika 2. Slika iz registra HAA za akreditaciju Laboratorija Tehnološke službe odvodnje[10].

2.4.7. Dokumentacija akreditiranog tijela pohranjena u HAA

Tijekom cijelog perioda valjanosti potvrde o akreditaciji u HAA su pohranjeni ovi dokumenti:

- izvod iz registra nadležnog trgovačkog suda,
- obrasci svih vrsta izlaznih dokumenata akreditiranog tijela (izvještaji o ispitivanju ili umjeravanju, certifikati, izvještaji o inspekciji itd., iz područja akreditacije),

- uzorci dokumenata koji se dostavljaju korisnicima usluga akreditiranog tijela, kada je to primjenjivo (npr. pravila za certifikaciju sustava upravljanja),
- popis osoba ovlaštenih za potpis izlaznih dokumenata akreditiranog tijela,
- popis osoblja i njihovih zamjena, uključujući pozicije u organizaciji.[8]

2.5. Norma ISO/IEC 17025:2017

Norma koja se odnosi na osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija i utvrđuje opće zahtjeve za osposobljenost, nepristranost i dosljednost laboratorija ima već treću verziju. Primjenjuje se za organizacije koje provode laboratorijske aktivnosti bez obzira na broj članova osoblja. Ovaj dokument upotrebljavaju kupci, upravna tijela, organizacije koje upotrebljavaju sheme za ocjenjivanje među tijelima iste razine, akreditacijska tijela i drugi radi potvrđivanja ili priznavanja osposobljenosti laboratorija.

2.5.1. Opći zahtjevi

Pod općim zahtjevima koji se odnose na nepristranost važno je spomenuti da se sve laboratorijske aktivnosti moraju provoditi nepristrano te moraju biti strukturirane i njima se mora upravljati tako da se očuva nepristranost. Laboratorij ne smije dopustiti poslovne, financijske ili druge pritiske koji mogu utjecati na nepristranost i također mora stalno utvrđivati rizike za nepristranost.

Laboratorij je dužan biti povjerljiv, a to znači da mora biti odgovoran, kroz pravno izvršne obveze, za upravljanje svim informacijama dobivenim ili nastalim tijekom provedbe laboratorijskih usluga. To znači da laboratorij mora zadržati sve informacije za sebe, ali ukoliko dođe da zbog zakonskih obaveza postoji potreba za objavljivanjem informacija laboratorij je dužan obavijestiti kupca.

2.5.2. Strukturni zahtjevi

Laboratorij mora odrediti upravu, definirati i dokumentirati opseg laboratorijskih aktivnosti, te sve aktivnosti obavljati na način da ispunjavaju zahtjeve norme, također mora i:

- Definirati organizaciju i strukturu upravljanja.
- Odrediti odgovornosti, ovlasti i međuodnose osoblja.
- Dokumentirati svoje postupke.
- Osim toga potrebno je imati osoblje koje, bez obzira na druge mogućnosti, ima ovlasti i resurse potrebne za obavljanje svojih dužnosti, uključujući:
 - Uvođenje, održavanje i poboljšavanje sustava upravljanja.

- Utvrđivanje odstupanja od sustava upravljanja ili od postupaka za obavljanje laboratorijskih aktivnosti.
- Pokretanje radnji za sprečavanje ili smanjivanje takvih odstupanja.
- Izvještavanje uprave laboratorija o izvedbi sustava upravljanja i potrebi za poboljšanjem.
- Osiguranje djelotvornosti laboratorijskih aktivnosti.
- Uprava laboratorija osigurava:
 - Odvijanje komunikacija o djelotvornosti sustava upravljanja i važnosti ispunjavanja zahtjeva kupaca i drugih zahtjeva.
 - Održavanje cjelovitost sustava upravljanja kada se planiraju i provode promjene sustava upravljanja.

2.5.3. Zahtjevi za resurse

Laboratorij mora imati na raspolaganju:

- Osoblje,
- Prostore,
- Opremu,
- Sustave i usluge podrške potrebne za upravljanje i obavljanje svojih laboratorijskih aktivnosti.

Osoblje laboratorija mora pristupati nepristrano, biti osposobljeno i raditi u skladu sa sustavom upravljanja. Moraju se dokumentirati zahtjevi za osposobljenost, te uprava mora priopćiti osoblju njegove dužnosti, odgovornosti i ovlasti.

Laboratorij mora imati postupke i čuvati zapise za:

- Utvrđivanje zahtjeva za osposobljenost.
- Odabir osoblja.
- Osposobljavanje osoblja.
- Nadzor nad osobljem.
- Ovlašćivanje osoblja.
- Monitoring osposobljenosti osoblja.

Potrebno je ovlastiti osoblje za izvođenje posebnih laboratorijskih aktivnosti, uključujući, između ostalog i sljedeće:

- Razvoj, prilagodbu, verifikaciju i validaciju metoda.
- Analizu rezultata, uključujući i izvještaje o sukladnosti ili mišljenja i tumačenja.
- Izvještavanje, preispitivanje i odobravanje rezultata.

Prostori i uvjeti okoliša moraju biti prikladni za laboratorijska ispitivanja i ne smiju nepovoljno utjecati na valjanost rezultata, ali jednako tako potrebno je dokumentirati, nazirati i bilježiti uvjete okoliša.

Laboratorij mora imati pristup opremi uključujući i mjerne uređaje, softver, mjerne etalone, referentne materijale, referentne podatke, reagense, potrošni materijal ili pomoćne uređaje koji su potrebni za ispravno provođenje laboratorijskih aktivnosti i koji mogu utjecati na rezultate. Potrebno je naglasiti kako se moraju poštivati stroga pravila skladištenja, prijevoza, rukovanja i uporabe, te mora postići mjernu točnost i/ili mjernu nesigurnost zahtijevanu za postizanje valjanog rezultata. Umjeravanje mjerne opreme mora se provoditi prema svim zahtjevima norme te je potrebno uspostaviti program umjeravanja koji se mora, po potrebi, preispitati i prilagođavati.

Mora se uspostaviti i održavati mjerna sljedivost rezultata mjerenja pomoću dokumentiranog neprekinutog lanca umjeravanja od kojih svako umjeravanje pridonosi mjernoj nesigurnosti, povezujući ih s prikladnom referencom.

Proizvodi i usluge vanjskih dobavljača upotrebljavaju se samo oni koji su prikladni i to samo kada su:

- Namijenjeni uključivanju u vlastite laboratorijske aktivnosti.
- Dani, djelomično ili u cijelosti, kupcu kako su dobiveni od vanjskog dobavljača.
- Upotrijebljeni za potporu radu laboratorija.

2.5.4. Zahtjevi za procese

Kao osnovno što spada u zahtjeve za procese je to da laboratorij mora imati postupak za preispitivanje zahtjeva, ponuda i ugovora sukladno propisanoj normi.

Sve metode, postupci i pripadajuća dokumentacija, kao što su upute, norme, priručnici i referentni podaci koji su važni za laboratorijske aktivnosti, moraju se osuvremenjivati i moraju

biti lako dostupni osoblju, također mora se osigurati da se upotrebljava zadnja važeća metoda, osim ako nije prikladno ili nije moguće.

Laboratorij mora validirati nenormirane metode, metode koje je sam razvio i standardne metode koje se upotrebljavaju izvan predviđenog područja primjene ili su preinačene na neki i drugi način. Validacijom se moraju zadovoljiti sve potrebe određene primjene ili područja primjene, i upravo zato mora biti opsežna.

Kada laboratorij provodi uzorkovanje tvari, materijala ili proizvoda, mora imati plan uzorkovanja ali i metodu uzorkovanja. Metodom uzorkovanja upućuje se na čimbenike koje je potrebno nadzirati kako bi se osigurala valjanost rezultata narednih ispitivanja ili umjeravanja. Jednako tako laboratorij mora imati plan za postupanje s predmetima koji se ispituju ili umjeravaju kako bi sve bilo prema pravilima zadane norme.

Svaka laboratorijska aktivnost mora sadržavati rezultate, izvještaj i dovoljno informacija da se olakša, ako je moguće, prepoznavanje čimbenika koji utječu na mjerni rezultat i pripadajuću mjernu nesigurnost i omogućiti ponavljanje čimbenika koji utječu na mjerni rezultat i pripadajuću mjernu nesigurnost i omogućiti ponavljanje laboratorijske aktivnosti pod uvjetima što sličnijim izvornima. U stručnim zapisima zapisani su svi podaci koji moraju sadržavati datum i ime i prezime osobe odgovorne za svaku laboratorijsku aktivnost i za provjeru podataka i rezultata, dok se izvorna zapažanja, podaci i proračuni moraju zabilježiti u trenutku nastajanja i moraju biti povezani s određenim zadatkom.

Informacije koje mora imati svaki izvještaj:

- Naslov.
- Naziv i adresu laboratorija.
- Mjesto obavljanja laboratorijskih aktivnosti.
- Jedinstvenu oznaku po kojoj se svi dijelovi prepoznaju kao dio cijelog izvještaja i jasnu oznaku kraja izvještaja.
- Ime/naziv i kontakt podatke kupca.
- Oznaku upotrijebljene metode.
- Opis, jednoznačnu oznaku, i kada je potrebno, stanje predmeta.
- Datum primitka predmeta za ispitivanje ili umjeravanje i datum uzorkovanja.
- Datum(e) provedbe laboratorijske aktivnosti.
- Datum izdavanja izvještaja.
- Oznaku plana uzorkovanja.
- Metodu uzorkovanja.

- Izjavu da se rezultati odnose samo na predmete koji su ispitani, umjereni ili uzorkovani.
- Rezultate uz navođenje mjernih jedinica.
- Dodatke, odstupanja ili izuzetke od metode.
- Osobu ili osobe koje odobravaju izvještaj.
- Jasnu oznaku rezultata vanjskih dobavljača.

Kao i uvijek uz bilo koju aktivnost ili bilo koji prikaz rezultata laboratorij mora imati dokumentirani proces za zaprimanje, vrednovanje i donošenje odluka o pritužbama ali jednako tako mora imati postupak koji se mora provoditi kada bilo koji aspekt aktivnosti ili rezultata aktivnosti nije u skladu s njegovim vlastitim postupcima ili dogovorenim zahtjevima. Nadzor nad podacima i upravljanje informacijama laboratorij uvijek mora imati za provedbu aktivnosti i taj sustav se mora validirati radi provjere funkcionalnosti, uključujući i pravilno funkcioniranje sučelja laboratorijskog sustava upravljanja informacijama prije početka rada.

2.5.5. Zahtjevi za sustav upravljanja

Normom je određeno da laboratorij mora uspostaviti, dokumentirati, provoditi i održavati sustav upravljanja koji može podržati i pokazati dosljedno ispunjavanje zahtjeva ovog dokumenta i osigurati kvalitetu rezultata laboratorija. Osim ispunjavanja prethodnih zahtjeva laboratorij mora provoditi sustav upravljanja u skladu s opcijom A ili opcijom B.

Opcija A

Sustav upravljanja laboratorijem mora uključiti najmanje sljedeće:

- Dokumentaciju sustava upravljanja.
- Nadzor nad dokumentima sustava upravljanja.
- Nadzor nad zapisima.
- Radnje za utvrđivanje rizika i prilika.
- Poboljšavanja.
- Popravne radnje.
- Unutarnje audite.
- Preispitivanje upravljanja.

Opcija B

Laboratorij koji ima uspostavljen i održavan sustav upravljanja sukladan zahtjevima norme ISO 9001 i koji može podržati i pokazati dosljedno ispunjavanje zahtjeva iz podpoglavlja 2.5.1 do 2.5.5. također ispunjava barem namjeru u pogledu zahtjeva upravljanja koja su navedena za opciju A.

2.5.6. Razlika između norme ISO/IEC 17025:2017 u odnosu na prethodnu

Glavne izmjene u normi ISO/IEC 17025:2017 u odnosu na prethodnu su :

- Pristup utemeljen na riziku koji je primijenjen u ovom izdanju omogućio je smanjenje propisanih zahtjeva i njihovu primjenu sa zahtjevima utemeljenim na izvedbi
- Postignuta je veća fleksibilnost u odnosu na prethodno izdanje u zahtjevima koji se odnose na procese, postupke, dokumentirane informacije i odgovornosti u organizaciji
- Dodana je definicija „laboratorija²“.

² Laboratorij- tijelo koje obavlja jednu ili više od sljedećih aktivnosti:

- Ispitivanje
- Umjeravanje
- uzorkovanje

3. Priprema dokumentacije za akreditaciju

Priprema dokumentacije za akreditaciju određena je pravilnikom HAA i kao takva treba se poštovati da bi zadovoljila sve kriterije za dobivanje akreditacije. U sljedećim podpoglavljima objašnjeno je na koji način je laboratorij pripremao dokumentaciju poštujući sva pravila i norme.

Područje akreditacije Laboratorija Tehnološke službe odvodnje opisano je u tablici 2:

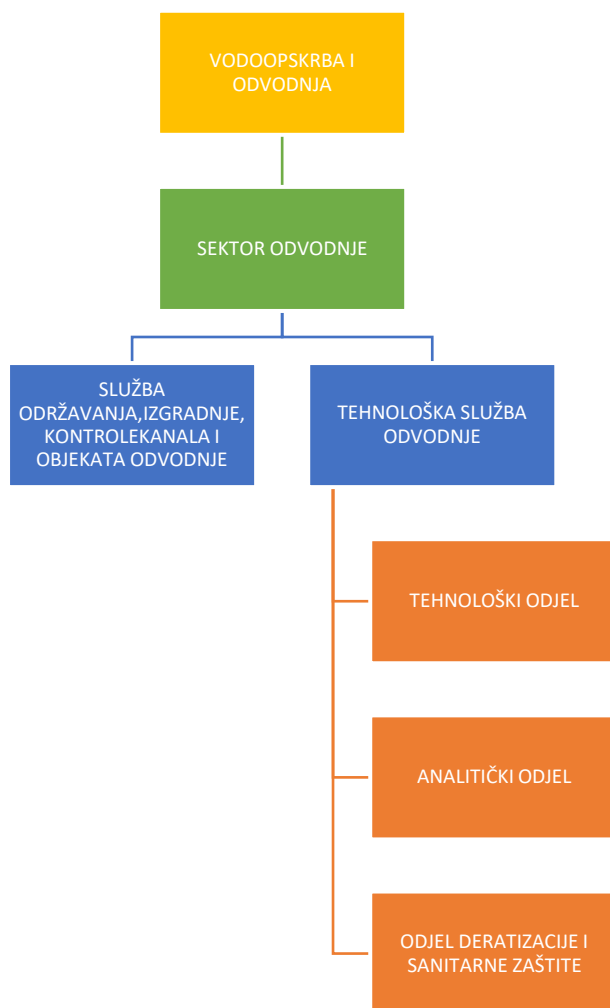
Tablica 2: Područje akreditacije

Br. No.	Materijali/Proizvodi <i>Materials/Products</i>	Vrsta ispitivanja/Svojstvo <i>Type of test/Property</i> Raspon/Range	Metoda ispitivanja <i>Test method</i>
1.		Određivanje suspendiranih tvari – Metoda filtriranjem kroz filter od staklenih vlakana <i>Determination of suspended Solids – Method by filtration through glass fibre filters</i> Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit</i> 2 mg /l	HRN EN 872:2008 <i>(EN 872:2005)</i>
2.		Određivanje indeksa kemijske potrošnje kisika (KPK) – Metoda s malim zatvorenim epruветama <i>Determination of the chemical oxygen demand index (STCOD) – Small-scale sealed-tubemethod</i> Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit</i> 15 mg O ₂ /l	HRN ISO 15705:2003 <i>(ISO15705:2002)</i>
3.	Otpadna voda Waste water	Određivanje amonija – 1. dio: Spektrometrijska metoda <i>Determination of ammonium Part 1: Manual spectrometric method</i> Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit</i> 0,075 mg N/l	HRN ISO 7150-1:1998 <i>(ISO 7150-1:1984)</i>
4.		Određivanje ortofosfata spektrometrijskom metodom <i>Determination of orthophosphate using spectrometric method</i> Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit</i> 0,05 mg P/l	HRN EN ISO 6878:2008 <i>(ISO 6878:2004, EN ISO 6878:2004)</i> Točka/Clause: 4.
5.		Određivanje ukupnog fosfora nakon oksidacije persulfatom spektrometrijskom metodom <i>Determination of total phosphorus after oxidation with persulfate using</i>	HRN EN ISO 6878:2008 <i>(ISO 6878:2004,</i>

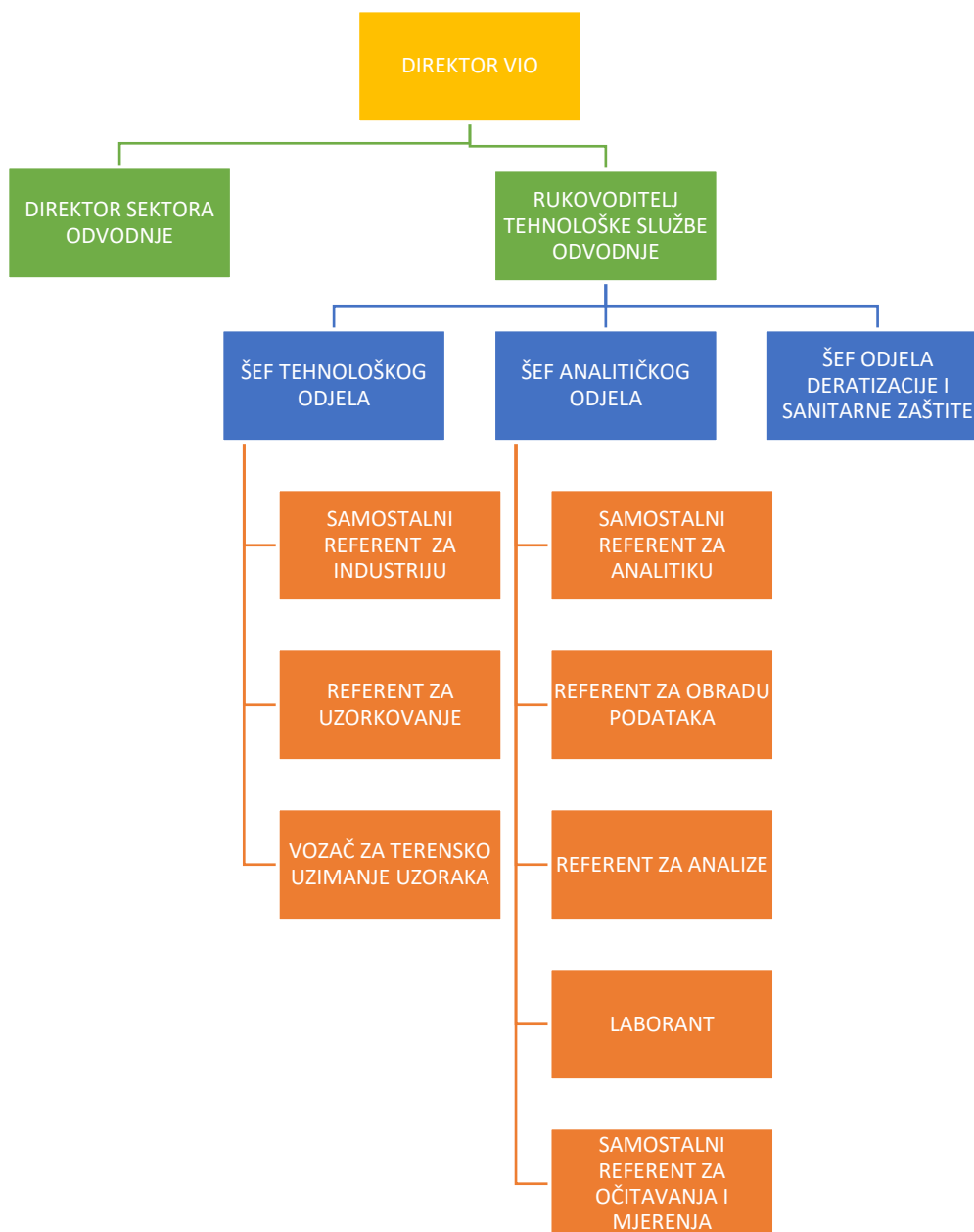
		<i>spectrometric method</i> Granica kvantifikacije/ <i>Quantification limit</i> 0,05 mg P/l	EN ISO 6878:2004) Točka/Clause: 7
--	--	--	--------------------------------------

3.1. Organizacija laboratorija

Laboratorij Tehnološke službe odvodnje stručno je osposobljen za provedbu svih ispitivanja iz svog područja djelovanja. Ustrojstvo laboratorija određuje radna mjesta svih djelatnika i suradnika prema njihovoj naobrazbi, stručnom znanju, te iskustvu koje su stekli tijekom rada. Organizacijska shema LTSO-a te položaj laboratorija prikazani su na slici 3 i 4.



Slika 3: Organizacijska shema sektora odvodnje sa tehnološkom službom odvodnje



Slika 4: Mikroorganizacijska shema sektora odvodnje sa tehnološkom službom odvodnje

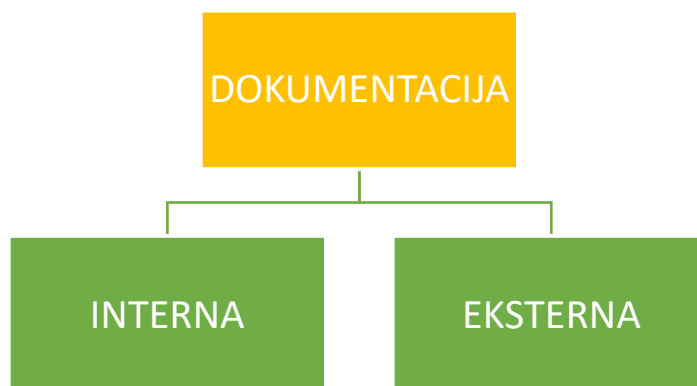
3.2. Upravljanje dokumentima

Laboratorij ima uspostavljene postupke upravljanja svim dokumentima koji su sastavni dio kvalitete, kao što su, propisi, norme, zakoni, metode itd. Prije svega potrebno je razmotriti tablicu odgovornosti za pojedine dokumente u kojoj su i jasno su definirani radni zadaci i odgovornosti između pojedinih djelatnika u upravljanju i radu laboratorija. Vidljive su interakcije i uloge pojedinog sudionika, odgovornog za pojedinu radnju.

Tablica 3: Matrica odgovornosti

KORELACIJSKA MATRICA ODGOVORNOSTI	UPRAVA / DIREKTOR	ŠEF ODJELA	DJELATNICI LABORATORIJA
LPKO	Primarna	Sekundarna	Sekundarna
OSOBLJE	Primarna	Sekundarna	Sekundarna
OPREMA	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
MJERNA SLJEDIVOST	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
PROIZVODI I USLUGE VANJSKIH DOBAVLJAČA	Primarna	Sekundarna	Sekundarna
RADNE UPUTE	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
VALIDACIJA	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
OZNAČAVANJE UZORAKA	Sekundarna	Sekundarna	Primarna
UZORKOVANJE	Sekundarna	Sekundarna	Primarna
VREDNOVANJE MJERNE NESIGURNOSTI	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
OSIGURAVANJE VALJANOSTI REZULTATA	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
IZVJEŠTAVANJE O REZULTATIMA	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
PRITUŽBE	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
NESUKLADAN RAD	Sekundarna	Primarna	Sekundarna
ZAHTJEVI ZA SUSTAV UPRAVLJANJA	Sekundarna	Primarna	Sekundarna

Budući da je na Upravi odgovornosti isključivo za priručnik, osoblje i proizvode i usluge vanjskih dobavljača, velika odgovornost je zapravo na šefu odjela. S obzirom na veliki broj dokumentacije za lakše snalaženje potrebno napraviti podjelu koja je prikazana na slici .

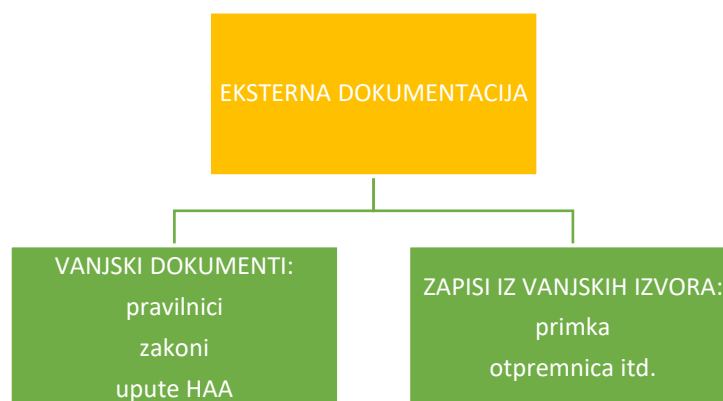


Slika 5. Podjela dokumentacije.

Pod internu dokumentaciju najjednostavnije možemo reći da je to sva dokumentacija potrebna za akreditaciju:

- priručnici,
- postupci,
- radne upute,
- zapisi itd.

Eksterna dokumentacija može se podijeliti na dvije skupine i najlakše je prikazati to na slici 6:



Slika 6. Eksterna dokumentacija.

Vanjski dokumenti su jednostavno objašnjeni i tu nema nekih nedoumica, ali kod zapisa iz vanjskih izvora nije moguće sve spomenuti jer ih ima previše. Primjer jednog zapisa iz vanjskog izvora je kada je potrebno neki mjerni instrument uputiti na umjeravanje vanjskoj tvrtki oni izdaju primku sa datumom kada su zaprimili mjerni uređaj i otpremnicu s datumom kada su ju otpremili natrag laboratoriju.

3.3. Interna dokumentacija

Kao interna dokumentacija pohranjeni su svi spisi i dokumenti koji su potrebni za akreditaciju. Njih možemo prvenstveno razvrstati hijerarhijski kao što je prikazano na slici 7.



Slika 7. Struktura dokumentacije sustava kvalitete

Laboratorijski Priručnik kvalitete odvodnje propisuje način rada za obavljanje djelatnosti ispitivanja otpadnih voda u Laboratoriju Tehnološke službe odvodnje. Uprava Laboratorija Tehnološke službe odvodnje i djelatnici LTSO održavaju i neprekidno unapređuju sustav kvalitete prema zahtjevima međunarodne norme HRN EN ISO/IEC 17025:2017.

Laboratorijskim postupkom se osigurava ujednačeno vođenje evidencije, ispravan rad opreme i točnost opreme. Dane su dodatne informacije obilježavanja opreme te preporučeni periodi provjeravanja, servisiranja i umjeravanja iste.

Radnim uputama se osigurava izvođenje svih mjerenja u skladu sa normama i na uređajima prema pravilima normi. U izradi radnih uputa sudjeluju svi zaposlenici laboratorija na čelu sa šefom odjela.

Zapis o svakom dokumentu sadrži slijedeće informacije:

- Redni broj.
- Naziv dokumenta.
- Oznaka.
- Izdanje.
- Datum primjene (vrijedi od).
- Broj kontroliranih kopija.
- Izrađuje.

- Odobrava.
- Arhivira.
- Mjesto čuvanja.
- Rok čuvanja.

Svi zapisi se čuvaju 5 godina, s time da za svaki zapis postoji jedna fizička kopija, sve ostalo je pohranjeno u digitalnom obliku.

4. Određivanje pH vrijednosti (HRN EN ISO 10523:2012)

Mjerenje pH vrijednosti vode je od velike važnosti za mnoge vrste uzorka. Visoke i niske pH vrijednosti su otrovi za vodene organizme, bilo izravno ili neizravno. pH vrijednost je najkorisniji parametar u procjeni korozivnih svojstva u vodenom okruženju. Također, važno je za učinkovito djelovanje procesima obrade voda i njihovom kontrolom (npr. flokulacija i klor za dezinfekciju), biološku obradu otpadnih voda i kanalizacijskih ispusta.

Elektrometrijska metoda opisana u ovoj međunarodnoj normi temelji se na mjerenju potencijalnih razlika od elektrokemijske ćelije u kojoj je jedna od dvije mjerna elektroda, a druga je referentna elektroda. Potencijal mjerne elektrode je funkcija aktivnosti vodikovih iona u mjernoj otopini.

Kvaliteta vode →Određivanje pH

Područje primjene:

Ova međunarodna norma određuje metodu za određivanje pH vrijednosti kišnice, vode za piće, mineralnih voda, voda za kupanje, površinskih i podzemnih voda, industrijskih otpadnih voda te komunalnih otpadnih voda i tekućeg mulja, u rasponu od **pH 2 do pH 12** s ionskom jakosti ispod $I = 0,3 \text{ mol / kg}$ (vodljivost: $\gamma 25^\circ\text{C} < 2\ 000 \text{ mS/m}$) i rasponu temperature od 0°C do 50°C .

4.1. Nazivi i definicije

- **pH** – Mjera aktivnosti vodikovih iona u otopini.

NAPOMENA: Bez obzira da li je reakcija kisela ili alkalna određuje se aktivnost prisutnih vodikovih iona.

- **pH vrijednost** – negativan logaritam koncentracije vodikovih iona (H^+)

$$pH = -\lg \alpha_H = -\lg (m_H \gamma_H l_{m^\circ})$$

gdje su :

- α_H – koncentracije vodikovih iona (H^+),
- γ_H – molarna aktivnost koeficijenta hidrogen iona kao mH,
- m_H – molaritet hidrogen iona , mol/ kilogramu,
- l_{m° – standard molarnosti.

4.2. Načelo

Određivanje pH vrijednosti se temelji na mjerenju potencijalne razlike elektrokemijske ćelije upotrebom prikladnog pH metra.

pH uzorka ovisi o temperaturi, zbog ravnoteže disocijacije. Stoga temperatura uzorka uvijek mora biti navedena uz mjerenje pH.

4.3. Smetnje

Odstupanja u mjerenjima (npr. promjena napona na pH elektrodi). Ta odstupanja su najniža ako se kalibracija i mjerenje provodi pod sličnim uvjetima (npr. temperatura, karakteristike protoka, ionska jakost).

Starenje membrane i taloženja na membranu (npr. kalcijev karbonat, hidroksidi metala, ulja, masti) izazivaju smanjenje nagiba pH elektrode, dugo vrijeme odziva ili pojavu unakrsnog senzibiliteta protiv aniona i kationa.

Oslobađanje plinova u blizini pH elektrode može izazvati dodatne smetnje, a time i promjenu pH vrijednosti.

4.4. Reagensi

Potrebno je koristiti samo reagensne poznate analitičke čistoće, osim ako nije drugačije navedeno:

- Destiliranu ili deioniziranu vodu, vodljivost $< 0,1$ mS/m.
- Puferske otopine po mogućnosti ovjereni puferi s navedenom mjernom netočnošću za baždarenje pH metra. Slijedite upute proizvođača u vezi skladištenja i stabilnosti.

Atmosferski ugljični dioksid utječe na puferske otopine, pogotovo na alkalne pH puferne. Kod puferskih otopina treba izbjegavati često otvaranje i zatvaranje posude. Bacati iskorištene otopine. ***Obilježavati vrijeme prvog otvaranja reagens boce.***

- Elektroliti – tekućina za punjenje referentne elektrode. Koristite elektrolite koje preporuča proizvođač; npr kalij klorid, $c(\text{KCl}) = 3$ mol/l. Za pripremu otopine KCl kao elektrolita za referentne elektrode, koristiti prikladnu količinu krutog kalijevog klorida koji se otopi u vodi .

4.5. Uređaji

- Boca za uzorkovanje, koja se može zabrtviti, s ravnim dnom, izrađena od polietilena ili stakla, npr. laboratorijska boca.
- Uređaj za mjerenje temperature, kojem mjerna nesigurnost nije veća od $0,5^{\circ}\text{C}$.
- Termometar sa $0,5^{\circ}\text{C}$ skalom.
- Temperaturni senzor, odvojen ili integriran u pH elektrodu.

Odstupanja kod mjerenja temperature zbog uređaja moraju se ispraviti kalibriranim termometrom.

- pH metar, pod pretpostavkom da ima sljedeća sredstva za prilagodbu:
 - nulta točka pH elektrode (ili offset napon);
 - nagib pH elektrode;
 - temperatura pH elektrode;
 - ulazni otpor $> 1012\Omega$. Trebalo bi biti moguće promijeniti prikaz pH metra bilo da očitava pH vrijednosti ili vrijednost napona. Rezolucija pH vrijednosti čitanja na pH metru mora biti 0,01 ili bolja.

NAPOMENA: Kompenzacija temperature komercijalno dostupnih pH metara temelji se na Nernstovoj jednadžbi, tj. ona je ovisna o temperaturi, i odgovara teoretskom nagibu elektrode uzete u jednadžbu sa naznakom pH vrijednosti. Ovo se, međutim, neće nadoknaditi temperaturnom ovisnošću o pH vrijednosti mjerene otopine.

- Mješalica, djeluje sa minimalnim miješanjem plina između testnog uzorka i zraka.

4.6. Uzorkovanje

pH vrijednost može se rapidno mijenjati, a uzrok je kemijski, fizikalni ili biološki proces u uzorku vode. Zbog tih razloga kad god je moguće treba provesti mjerenje odmah na mjestu uzorkovanja. Ako nije moguće, uzorci se uzimaju u boce.

- Kada se pune boce, izbjegavati izmjene plinova, npr. oslobađanje ugljičnog dioksida.
- Boce je potrebno napuniti kompletno i zatvoriti bez prisustva mjehurića zraka npr. s krutim čepom.
- Uzorci bi trebali biti držani na (2°C do 8°C) u mraku tijekom transporta i skladištenja.

U laboratoriju mjerenje pH treba obaviti što je prije moguće. Kada je izvršeno mjerenje provjeriti moguće smetnje kod transporta i skladištenja uzoraka za mjerenje pH.

Obično su uzorkovanje i transport najveći faktori nesigurnosti mjerenja pH vrijednosti u laboratoriju, zato rezultati na licu mjesta obično pokazuju manju nesigurnost u mjerenju.

4.7. Postupak

4.7.1. Priprema

Prilikom rada potrebno se držati slijedećih smjernica:

1. Slijediti upute proizvođača pri rukovanju s pH elektrodom. Osigurajte funkcionalnost pH elektrode periodičkim redovnim održavanjem i kalibracijom.
2. Potrebno je odabrati puferne otopine, tako da se očekivano mjerenje uzorka nalazi između vrijednosti dva pufera.
3. Uključiti mjerni uređaj.
4. Mjeriti temperaturu puferne otopine i uzorka.
5. *Ako je moguće pufer i uzorak bi trebali biti iste temperature (termostat 20°C).*
6. Uzeti pH vrijednosti pufernih otopina iz certifikata.

4.7.2. Kalibracija i podešavanje mjerne opreme

1. Kalibrirati pH elektrodu u dvije točke koristeći puferne otopine u ovisnosti o očekivanoj pH vrijednosti (kalibracija u dvije točke) slijedeći upute proizvođača. Nakon toga ručno podesiti uređaj u ovisnosti o utvrđenim podacima.
2. Uroniti pH elektrodu i temperaturni senzor u prvi pufer, obično je to pH 7, koji se koristi za podešavanje nulte točke. Automatski uređaji samostalno utvrđuju stabilnost mjerenja, spremite tu vrijednost kao nultu točku.
3. Oprezno obrisati pH elektrodu i temperaturni senzor prije, između i poslije mjerenja, a isprati ju koristeći demineraliziranu vodu (6.1.).
4. Uroniti pH elektrodu u drugu otopinu pufera i lagano promiješaj. Automatski uređaji sami utvrđuju stabilnost uređaja, spremite vrijednost i podesite nagib.
5. Provjerite rezultate podešavanja pH elektrode sa novim uzorcima puferne otopine.
6. Kalibraciju treba provjeriti nezavisnim pufernim otopinama umjesto onih koje se koriste za kalibraciju.

Mjerenje ne smije odstupati više od 0,03 od relevantne točke. U slučaju da je odstupanje veće ponovi proceduru kalibracije ili zamijeniti pH elektrodu ako je potrebno.

Kao rezultat kalibracije, snimiti nultu točku i nagib pH elektrode, zajedno sa mjerenom temperaturom.

4.7.3. Mjerenje uzoraka

Kad god je to moguće, mjeriti uzorke pod istim uvjetima kao i tijekom kalibracije. Poželjno je odrediti pH vrijednost u boci za uzorkovanje.

Kada se mijenja otopina, obrisati pH elektrodu prethodno ispranu destiliranom vodom. Isprati posudu za mjerenje pH destiliranom vodom i ako je moguće sljedećim uzorkom.

Ponoviti postupak za sve ostale uzorke.

Posebni postupci mjerenja pH kao operativnih mjerenja u protočnim sistemima, mjerenja vode sa niskom ionskom snagom, mjerenje na licu mjesta i mjerenje voda pod povećanim tlakom (morska voda, površinske vode i industrijske vode).

4.7.4. Izražavanje rezultata

pH vrijednost uobičajeno se izražava na jednu decimalu. Samo ako sastav nepoznate otopine sličan sastavu pufer otopine i kvaliteta kalibracije to opravdava, opravdano je prijaviti dvije decimale. Ako je druga decimala potrebna, iako nisu ispunjeni navedeni uvjeti, razloge za donošenje odluke treba navesti u izvještaju o ispitivanju.

Također treba biti navedena mjerena temperatura.

PRIMJER:

pH vrijednost 9,8

Mjerena temperatura $T = 16,4^{\circ}\text{C}$.

4.8. Izvještaj

Izvještaj treba imati barem ove informacije:

- sve informacije potrebne za identifikaciju uzorka,
- metodu uzorkovanja koja je korištena,
- korištenu metodu ispitivanja, sa osvrtom na ovu međunarodnu normu,

- sve pojedinosti koje nisu specificirane ovom normom, ili se smatraju kao opcija zajedno sa detaljima o svim incidentima koji su mogli utjecati na rezultate,
- uvjeti mjerenja,
- dobivene rezultate testa.

5. Validacijski izvještaj za metodu određivanja pH vrijednosti

Validacija metode je osnova kvalitete analitičkog mjerenja (dobivanje točnih i konzistentnih podataka).

5.1. Parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti

Sva ispitivanja obavljena su u LTSO.

<i>Parametar</i>	<i>Rezultat</i>	<i>Kriterij</i>
Linearnost	$k = 0,99997$	$k \geq 0,999$
Preciznost		
Ponovljivost mjerenja	RSD=0,81%	RSD \leq 5 %
Ponovljivost pripreme	RSD=0,28%; 0,50% i	RSD \leq 5 %
Intermedijarna preciznost	RSD=0,26%;2,56% i 0,24%	RSD \leq 5 %
Točnost	99,8 % ; 100,4 % i 100,9 %	95-105%
Granica kvantifikacije	0,28% ; 0,12% i 0,50%	RSD \leq 5 %

5.2. Rezultati

Linearnost je provjerena mjerenjem kalibracijskih otopina pH pufera u području od 0 do 14 i napona u mV.

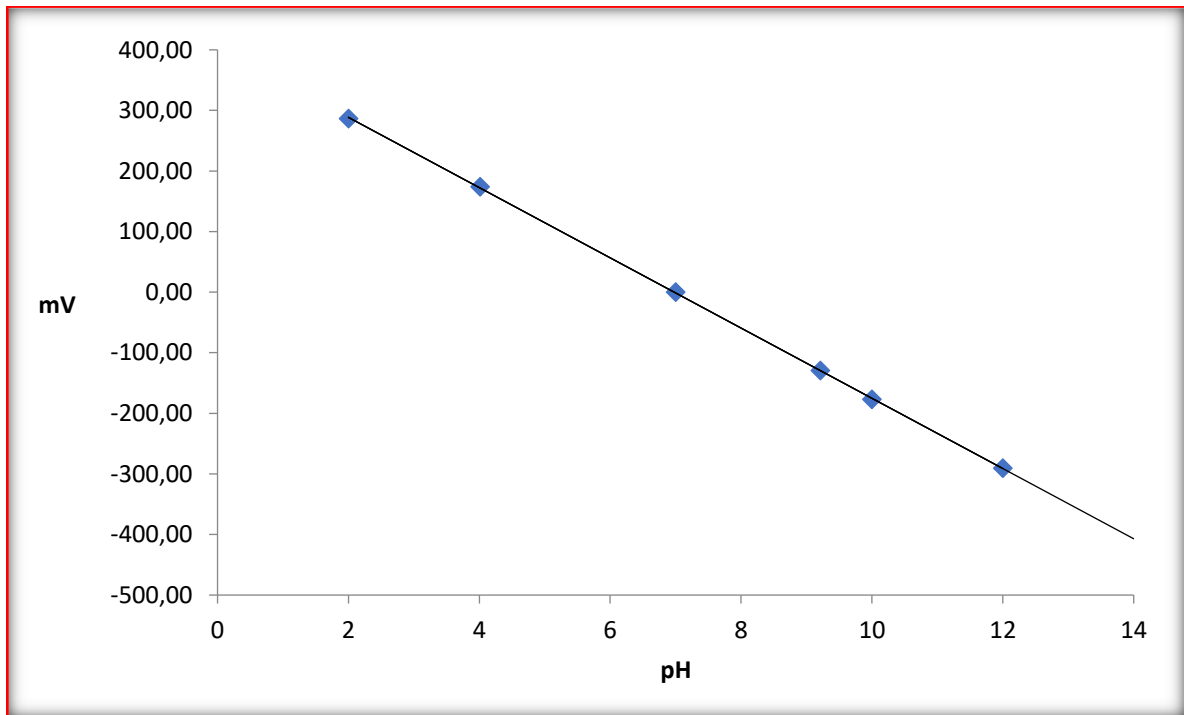
Tablica 4. Rezultati mjerenja za provjeru linearnosti

pH 2±0,02: mV	pH 4,01±0,02: mV	pH 7,00±0,02: mV	pH 9,21±0,02: mV	pH 10±0,02: mV	pH 12±0,02: mV
285	174	0	-129	-177	-291
286	174	0	-129	-177	-291
286	174	0	-130	-177	-290
286	174	0	-130	-177	-290
287	174	0	-129	-177	-290
287	174	0	-130	-177	-291
287	174	0	-130	-177	-291
287	174	0	-130	-177	-291
287	174	0	-130	-177	-291
288	174	0	-129	-177	-291
288	174	0	-129	-177	-291
286,70	174,00	0,00	-129,50	-177,00	-290,70

Tablica 5. Podaci za crtanje grafa provjere linearnosti.

pH pufera	mV	Izračunata
2	286,70	288,545
4,01	174,00	172,0268
7	0,00	-1,30137
9,21	-129,50	-129,413
10	-177,00	-175,209
12	-290,70	-291,148

Graf 1. Provjera linearnosti za pH



Tablica 6. Parametri pravca dobivenog grafa provjere linearnosti

nagib a	-57,96927
odsječak b	404,48355
koeficijent korelacije	0,9999744

Zaključak: Koeficijent korelacije zadovoljava kriterij prihvatljivosti.

5.2.1. Preciznost

Ponovljivost mjerenja je provjerena na način da je uzorak otpadne vode 270314/4 priređen (dobro promućkan uzorak smo uliti u staklenu čašu) i izmjeren je pH deset puta u tako pripremljenoj otopini (jedan analitičar na istoj opremi u kratkom vremenskom razdoblju).

Tablica 7. Rezultati provjere ponovljivosti mjerenja.

Broj mjerenja	pH uzorka 270314/4
1	7,97
2	7,97
3	7,98
4	7,97
5	7,97
6	7,98
7	7,98
8	7,98
9	7,98
10	7,98
– Srednja vrijednost	7,98
– Standardna devijacija	0,0052
– Standardna nesigurnost	0,0016
– Relativna nesigurnost	0,0002
– Mjerna nesigurnost	0,0006
– RSD (%)	0,06

Tablica 8. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru

Temperatura na referentnom termometru	Temperatura na pH metro	Iskorištenje (%)
22,5	22,6	100,44
22,3	22,7	101,79
22,7	22,7	100,00
22,6	22,7	100,44
22,5	22,6	100,44
22,4	22,5	100,45
22,1	22,3	100,90
22,2	22,3	100,45
22,1	22,3	100,90
22,3	22,3	100,00
– Srednja vrijednost		22,50
– Srednje iskorištenje		100,6
– Standardna devijacija		0,1826
– Mjerna nesigurnost		0,0081
– RSD(%)		0,81
– Standardna nesigurnost		0,0577
– Relativna nesigurnost		0,0026

Zaključak: Relativna standardna devijacija mjerenja iznosi 0,81 % i 0,06% te zadovoljava kriterij prihvatljivosti za ponovljivost mjerenja $RSD \leq 5 \%$.

Ponovljivost pripreve uzorka provjerena je na način da su uzorci otpadne vode priređeni u 10 paralela za nisko, srednje i visoko područje i izmjeren je pH.

Koncentracija pH je izmjerena u uzorku 220415/A3, dobro promućkani uzorak uliven je u staklenu čašu u 10 paralela i izmjeren je pH u niskom području. Srednja vrijednost, standardna devijacija, mjerna nesigurnost i RSD dani su u tablici broj 6.

Tablica 9. Rezultati provjere ponovljivosti priprave uzorka – nisko područje.

Broj mjerenja	pH uzorka 220415/A3
1	2,61
2	2,61
3	2,62
4	2,62
5	2,62
6	2,63
7	2,62
8	2,63
9	2,62
10	2,63
– Srednja vrijednost	2,62
– Standardna devijacija	0,0074
– Standardna nesigurnost	0,0023
– Relativna nesigurnost	0,0009
– Mjerna nesigurnost	0,0028
– RSD (%)	0,28

Koncentracija pH je izmjerena u uzorku 270314/4, dobro promućkani uzorak uliven je u staklenu čašu u 10 paralela i izmjeren je pH u srednjem području. Srednja vrijednost, standardna devijacija, mjerna nesigurnost i RSD dani su u tablici broj 10.

Tablica 10. Rezultati provjere ponovljivosti pripreve uzorka – srednje područje.

Broj mjerenja	pH uzorka 270314/4
1	7,48
2	7,54
3	7,57
4	7,57
5	7,59
6	7,59
7	7,6
8	7,6
9	7,59
10	7,6
– Srednja vrijednost	7,57
– Standardna devijacija	0,0377
– Standardna nesigurnost	0,0119
– Relativna nesigurnost	0,0016
– Mjerna nesigurnost	0,0050
– RSD(%)	0,50

Koncentracija pH je izmjerena u uzorku 280415/4, dobro promućkani uzorak uliven je u staklenu čašu u 10 paralela i izmjeren je pH u visokom području. Srednja vrijednost, standardna devijacija, mjerna nesigurnost i RSD dani su u tablici broj 11.

Tablica 11. Rezultati provjere ponovljivosti pripreve uzorka – visoko područje.

Broj mjerenja	pH uzorka 280415/A3
1	12,44
2	12,44
3	12,44
4	12,43
5	12,43
6	12,43
7	12,43
8	12,44
9	12,43
10	12,37
– Srednja vrijednost	12,43
– Standardna devijacija	0,0210
– Standardna nesigurnost	0,0066
– Relativna nesigurnost	0,0005
– Mjerna nesigurnost	0,0017
– RSD(%)	0,17

Zaključak: Relativna standardna devijacija mjerenja iznosi 0,28%; 0,50% i 0,17% i zadovoljavaju kriterij prihvatljivosti za ponovljivost pripreve uzorka $RSD \leq 5\%$.

5.2.2. Intermedijarna preciznost

Provjerena je od strane dva analitičara koji su pripremili uzorak otpadne vode **220415/A3** tako da je dobro promućkani uzorak uliven u staklene čaše u 10 paralela i izmjeren je pH u niskom području (isti laboratorij, različiti analitičari, ako je moguće kroz duži vremenski period).

Srednja vrijednost, standardna devijacija, mjerna nesigurnost i RSD dani su u tablici broj 12.

Tablica 12. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti – nisko područje

pH uzorka 220415/A3 1. analitičar	pH uzorka 220415/A3 2. analitičar
2,61	2,63
2,61	2,63
2,62	2,63
2,62	2,63
2,62	2,63
2,63	2,63
2,62	2,63
2,63	2,63
2,62	2,62
2,63	2,63
– Srednja vrijednost koncentracije 2,6	
– Standardna devijacija 0,0069	
– Mjerna nesigurnost 0,0026	
– RSD(%) 0,26	
– Standardna nesigurnost 0,0015	
– Relativna nesigurnost 0,0006	
– Broj mjerenja 20	

Provjerena je od strane dva analitičara koji su pripremili uzorak otpadne vode 270314/4 tako da je dobro promućkani uzorak uliven u staklene čaše u 10 paralela i izmjeren je pH u srednjem području (isti laboratorij, različiti analitičari, ako je moguće kroz duži vremenski period).

Srednja vrijednost, standardna devijacija, mjerna nesigurnost i RSD dani su u tablici broj 13.

Tablica 13. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti – srednje područje.

pH uzorka 270314/4 1 analitičar	pH uzorka 270314/4 2 analitičar
7,93	7,48
7,96	7,54
7,98	7,57
7,95	7,57
8,02	7,59
7,95	7,59
7,99	7,6
7,93	7,6
7,92	7,59
7,92	7,6
– Srednja vrijednost koncentracije	7,8
– Standardna devijacija	0,1990
– Mjerna nesigurnost	0,0256
– RSD(%)	2,56
– Standardna nesigurnost	0,0445
– Relativna nesigurnost	0,0057
– Broj mjerenja	20

Provjerena je od strane dva analitičara koji su pripremili uzorak otpadne vode **280415/A3** tako da je dobro promućkani uzorak uliven u staklene čaše u 10 paralela i izmjeren je pH u visokom području (isti laboratorij, različiti analitičari, ako je moguće kroz duži vremenski period).

Srednja vrijednost, standardna devijacija, mjerna nesigurnost i RSD dani su u tablici broj 14 .

Tablica 14. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti – visoko područje.

pH uzorka 280415/A3 1 analitičar	pH uzorka 280415/A3 2 analitičar
12,49	12,44
12,48	12,44
12,48	12,44
12,48	12,43
12,48	12,43
12,48	12,43
12,48	12,43
12,48	12,44
12,48	12,43
12,47	12,37
– Srednja vrijednost koncentracije	12,5
– Standardna devijacija	0,0305
– Mjerna nesigurnost	0,0024
– RSD(%)	0,24
– Standardna nesigurnost	0,0068
– Relativna nesigurnost	0,0005
– Broj mjerenja	20

Zaključak: Relativne standardne devijacije mjerenja iznose 0,26%; 2,56% i 0,24 % i zadovoljavaju kriterij prihvatljivosti za intermedijalne preciznosti $RSD \leq 5\%$.

Točnost provjeravamo određivanjem pH certificiranog referentnog materijala u deset paralela.

Iz Mettler Toledovog puferkog standarda pH 4,01 ± 0,02 , Lot.1Z014A prelije se malo standarda u epruvetu i izmjeri se pH.

Tablica 15. Rezultati provjere točnosti za pH 4,01.

pH 4,01±0,02	Očitani pH	Iskorištenje (%)
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
4,01	4	99,75
– Srednja vrijednost		4,0000
– Srednje iskorištenje		99,8
– Standardna devijacija		0,0000
– Mjerna nesigurnost		0,0000
– RSD(%)		0,00
– Standardna nesigurnost		0,0000
– Relativna nesigurnost		0,0000
– Broj mjerenja		10

Iz *Mettler Toledovog puferkog standarda pH 7,00 ± 0,02, Lot.1Z070R* prelije se malo standarda u epruvetu i izmjerimo pH.

Tablica 16. Rezultati provjere točnosti za pH 7,00.

pH 7,00 ± 0,02	Očitani pH	Iskorištenje (%)
7	7,01	100,14
7	7,01	100,14
7	7	100,00
7	7,01	100,14
7	7	100,00
7	7,01	100,14
7	7	100,00
7	7	100,00
7	7	100,00
7	7	100,00
– Srednja vrijednost		7,0040
– Srednje iskorištenje		100,1
– Standardna devijacija		0,0052
– Mjerna nesigurnost		0,0007
– RSD(%)		0,07
– Standardna nesigurnost		0,0016
– Relativna nesigurnost		0,0002
– Broj mjerenja		10

Iz *Mettler Toledovog puferkog standarda pH 9,21± 0,02*, *Lot.1Y330A* prelije se malo standarda u epruvetu i izmjerimo pH.

Tablica 17. Rezultati provjere točnosti za pH 9,21

pH 9,21±0,02	Očitani pH	Iskorištenje (%)
9,21	9,28	100,76
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
9,21	9,29	100,87
– Srednja vrijednost		9,2890
– Srednje iskorištenje		100,9
– Standardna devijacija		0,0032
– Mjerna nesigurnost		0,0003
– RSD (%)		0,03
– Standardna nesigurnost		0,0010
– Relativna nesigurnost		0,0001
– Broj mjerenja		10

Zaključak: Srednja iskorištenja iznose 99,8 %; 100,1 % i 100,9 % te zadovoljavaju kriterij prihvatljivosti za točnost 95 – 105%.

5.2.3. Granica kvantifikacije

Potvrđivanje granice kvantifikacije izvedena je tako da je pokazano da se RSD na granici kvantifikacije ne razlikuje od RSD-ova za druge koncentracije tj. da je manji od 5%.

Za potvrđivanje granice kvantifikacije uzeti su uzorci industrija odnosno pravnih subjekata grada Zagreba koje se nalaze na granici kvantifikacije te smo dokazali da se RSD ne razlikuju tj. manji su od 5% pa smo za granicu kvantifikacije uzeli granicu iz Norme ,a to je pH 2.

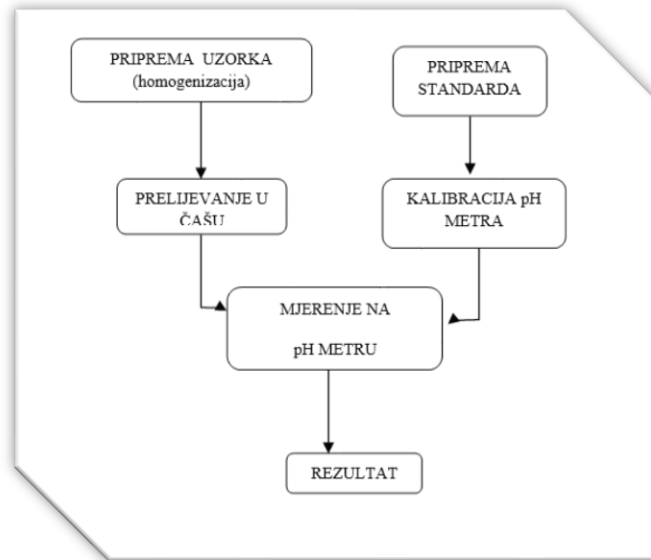
Tablica 18. Rezultati provjere ponovljivosti pripreve različitih uzorka

Broj mjerenja	pH uzorka 20415/A3	pH uzorka 220415/A3	pH uzorka 270314/4
1	2,61	2,63	7,48
2	2,61	2,63	7,54
3	2,62	2,63	7,57
4	2,62	2,63	7,57
5	2,62	2,63	7,59
6	2,63	2,63	7,59
7	2,62	2,63	7,6
8	2,63	2,63	7,6
9	2,62	2,62	7,59
10	2,63	2,63	7,6
Srednja vrijednost	2,621	2,629	7,573
Standardna devijacija	0,0074	0,0032	0,0377
Mjerna nesigurnost	0,0028	0,0012	0,0050
RSD(%)	0,28	0,12	0,50

Zaključak: Metoda odgovara namjeni!

5.3. Mjerna nesigurnost

Mjerna nesigurnost je parametar pridružen mjernom rezultatu, koji označuje rasipanje vrijednosti. Ukazuje na raspon u kojem se s određenom vjerojatnošću, odnosno uz određenu razinu povjerenja, nalazi prava vrijednost rezultata. Uključuje sve izvore mogućih pogrešaka, neovisno o njihovoj klasifikaciji. Mjerna nesigurnost dio je rezultata i bez nje rezultat nije potpun.



Slika 8. Shematski prikaz postupka.

5.4. Prepoznavanje sastavnica nesigurnosti i definiranje mjerne veličine

a) Izvori nesigurnosti tipa B:

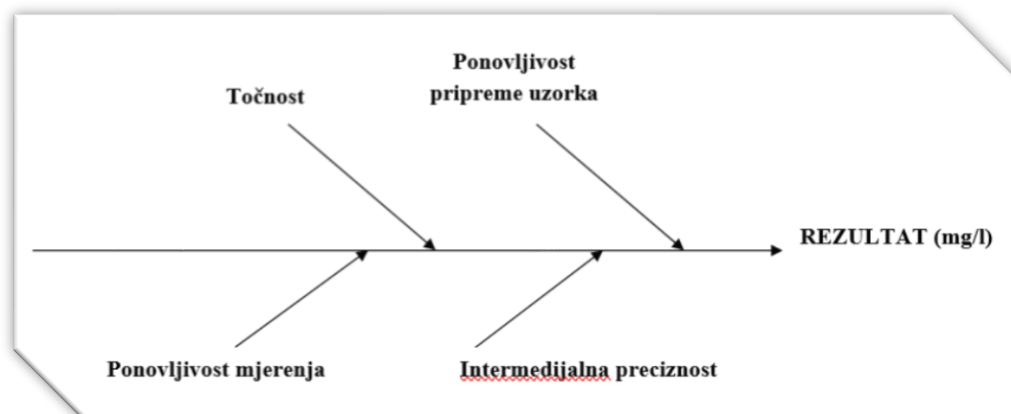
- mjerna nesigurnost koncentracije standarda

b) Izvori nesigurnosti tipa A:

Podaci dobiveni statističkom obradom rezultata:

- mjerna nesigurnost linearnosti
- mjerna nesigurnost točnosti
- mjerna nesigurnost preciznosti

Kod mjernih procesa čiji su glavni izvori nesigurnosti još nepoznati, koristan je alat uporaba Ishikawinog dijagrama („riblja kost“).



Slika 9. Sastavnice mjerne nesigurnosti.

5.5. Kvantifikacija izvora nesigurnosti

5.5.1. Nesigurnost iz validacije metode

Tablica 19. Ponovljivost mjerenja

Broj mjerenja	pH uzorka 270315/4
1	7,97
2	7,97
3	7,98
4	7,97
5	7,97
6	7,98
7	7,98
8	7,98
9	7,98
10	7,98
– Srednja vrijednost	7,98
– Standardna devijacija	0,0052
– Standardna nesigurnost	0,0016
– Relativna nesigurnost	0,0002
– Mjerna nesigurnost	0,0006
– RSD(%)	0,06

Tablica 20. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru

Temperatura na referentnom termometru	Temperatura na pH metru	Iskorištenje (%)
22,5	22,6	100,44
22,3	22,7	101,79
22,7	22,7	100,00
22,6	22,7	100,44
22,5	22,6	100,44
22,4	22,5	100,45
22,1	22,3	100,90
22,2	22,3	100,45
22,1	22,3	100,90
22,3	22,3	100,00
– Srednja vrijednost		22,50
– Srednje iskorištenje		100,6
– Standardna devijacija		0,1826
– Mjerna nesigurnost		0,0081
– RSD(%)		0,81
– Standardna nesigurnost		0,0577
– Relativna nesigurnost		0,0026

Točnost

Tablica 21. Rezultati provjere točnosti za pH 7,00.

pH 7,00 ± 0,02	Očitani pH	Iskorištenje (%)
7	7,01	100,14
7	7,01	100,14
7	7	100,00
7	7,01	100,14
7	7	100,00
7	7,01	100,14
7	7	100,00
7	7	100,00
7	7	100,00
7	7	100,00
– Srednja vrijednost		7,0040
– Srednje iskorištenje		100,1
– Standardna devijacija		0,0052
– Mjerna nesigurnost		0,0007

– RSD(%)	0,07
– Standardna nesigurnost	0,0016
– Relativna nesigurnost	0,0002
– Broj mjerenja	10

Tablica 22. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru

Temperatura na referentnom termometru	Temperatura na pH metru	Iskorištenje (%)
23	22,8	99,13
23	23,2	100,87
23	22,9	99,57
23,1	23,2	100,43
23,2	23,2	100,00
23	23,2	100,87
23	23,2	100,87
23	23,1	100,43
23,5	23,5	100,00
23,1	23,3	100,87
– Srednja vrijednost		23,1600
– Srednje iskorištenje		100,3
– Standardna devijacija		0,1955
– Mjerna nesigurnost		0,0084
– RSD(%)		0,84
– Standardna nesigurnost		0,0618
– Relativna nesigurnost		0,0027

Ponovljivost pripreme uzorka

Tablica 23. Ponovljivost mjerenja

Broj mjerenja	pH uzorka 270314/4
1	7,48
2	7,54
3	7,57
4	7,57
5	7,59
6	7,59

7	7,6
8	7,6
9	7,59
10	7,6
– Srednja vrijednost	7,57
– Standardna devijacija	0,0377
– Standardna nesigurnost	0,0119
– Relativna nesigurnost	0,0016
– Mjerna nesigurnost	0,0050
– RSD(%)	0,50

Tablica 24. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru

Temperatura na referentnom termometru	Temperatura na pH metro	Iskorištenje (%)
21,2	21,4	100,94
20,9	20,9	100,00
20,7	20,7	100,00
21	20,9	99,52
20,9	21	100,48
20,7	20,7	100,00
20,5	20,5	100,00
20,8	20,7	99,52
20,6	20,7	100,49
20,7	20,7	100,00
– Srednja vrijednost		20,8200
– Srednje iskorištenje		100,1
– Standardna devijacija		0,2486
– Mjerna nesigurnost		0,0119
– RSD(%)		1,19
– Standardna nesigurnost		0,0786
– Relativna nesigurnost		0,0038
– Broj mjerenja		10

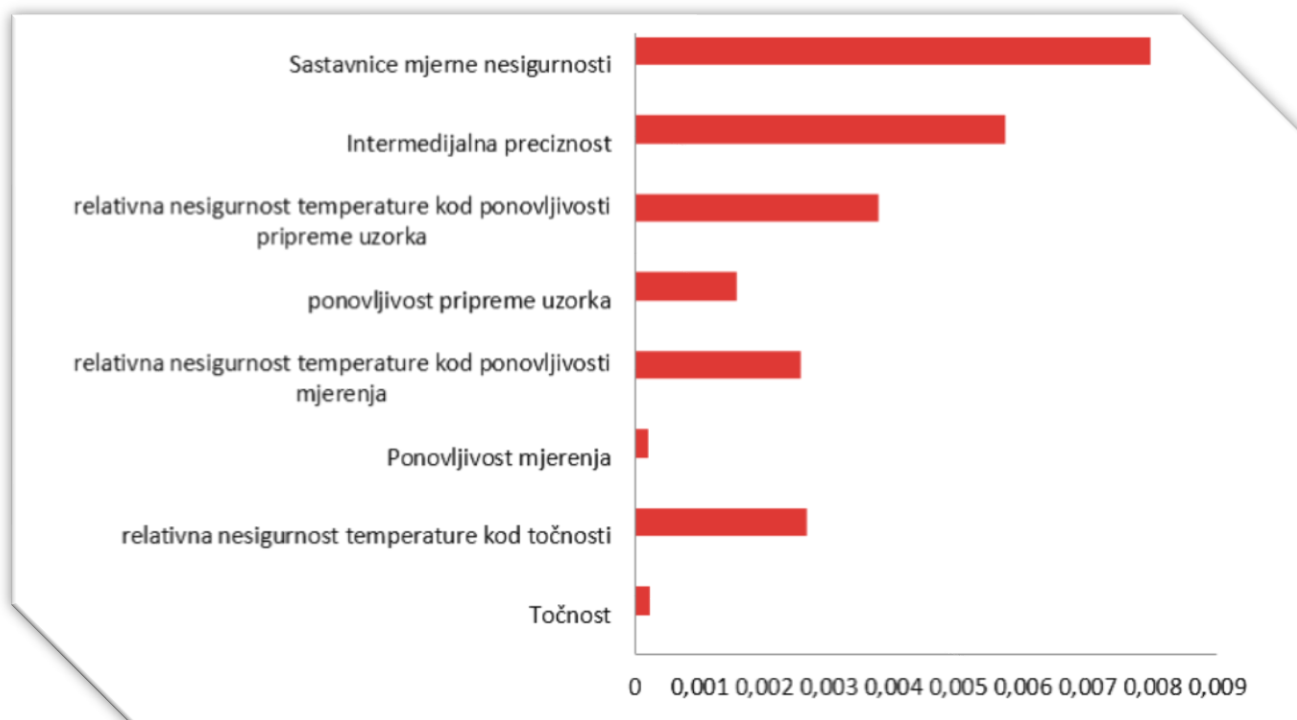
Intermedijalna ponovljivost

Tablica 25. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti

pH uzorka 270314/4 1 analitičar	pH uzorka 270314/4 2 analitičar
7,93	7,48
7,96	7,54
7,98	7,57
7,95	7,57
8,02	7,59
7,95	7,59
7,99	7,6
7,93	7,6
7,92	7,59
7,92	7,6
– Srednja vrijednost koncentracije	7,8
– Standardna devijacija	0,1990
– Mjerna nesigurnost	0,0256
– RSD(%)	2,56
– Standardna nesigurnost	0,0445
– Relativna nesigurnost	0,0057
– Broj mjerenja	20

Tablica 26. Sastavnice mjerne nesigurnosti

Sastavnica	Relativna standardna mjerna nesigurnost (co)/co
Točnost	0,000233152
Relativna nesigurnost temperature kod točnosti	0,002669435
Ponovljivost mjerenja	0,000204738
Relativna nesigurnost temperature kod ponovljivosti mjerenja	0,002566001
Ponovljivost pripreme uzorka	0,00157538
Relativna nesigurnost temperature kod ponovljivosti pripreme uzorka	0,00377516
Intermedijalna preciznost	0,005730763
Sastavnice mjerne nesigurnosti	0,008
pH uzorka	2,62
Sastavljena mjerna nesigurnost	0,0209
Proširena mjerna nesigurnost: $k = 2$	0,0417
Izražavanje rezultata	2,62 ± 0,0417



Slika 10. Relativna standardna mjerena nesigurnost

5.5.2. Računanje sastavljene i proširene mjerne nesigurnosti

Sastavljena mjerena nesigurnost izračuna se iz relativnih doprinosa svih sastavnica.

Sastavljena mjerena nesigurnost se izračuna:

$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\sum_i \left[\frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2} \quad (1)$$

Gdje su:

- $\frac{u(x_i)}{x_i}$ – relativne standardne mjerne nesigurnosti,
- y – pH uzorka.

$$U_c = 2,62 \cdot \sqrt{0,00023^2 + 0,0027^2 + 0,0002^2 + 0,0026^2 + 0,0016^2 + 0,0038^2 + 0,057^2} \quad (2)$$

$$U_c = 2,62 \cdot \sqrt{0,00023^2 + 0,0027^2 + 0,0002^2 + 0,0026^2 + 0,0016^2 + 0,0038^2 + 0,057^2} \quad (3)$$

$$U_c = 2,62 \cdot 0,008 \quad (4)$$

$$U_c = 0,0209 \quad (5)$$

Proširena mjerna nesigurnost za $k=2$, rezultat se sa 95% sigurnosti nalazi u tom intervalu

$$U = k \cdot u_c \quad (6)$$

$$U = 2 \cdot 0,0209 = 0,0417 \quad (7)$$

Izražavanje rezultata:

$$2,62 \pm 0,0417 \quad (8)$$

Ako bi zanemarili najmanje dvije relativne standardne mjerne nesigurnosti za ponovljivost mjerenja i točnost onda se sastavljena mjerna nesigurnost ne mijenja puno

$$U_c = 2,62 \cdot \sqrt{0,0027^2 + 0,0026^2 + 0,0016^2 + 0,0038^2 + 0,057^2} \quad (9)$$

$$U_c = 2,62 \cdot 0,008 \quad (10)$$

$$U_c = 0,0208 \quad (11)$$

Proširena mjerna nesigurnost za $k=2$, rezultat se sa 95% sigurnosti nalazi u tom intervalu

$$U = 2 \cdot 0,0209 = 0,0417 \quad (12)$$

Izražavanje rezultata:

$$2,62 \pm 0,0417 \quad (13)$$

6. Zaključak

Zaštita okoliša od otpadnih voda postaje sve veći problem današnjeg doba jer otpadne vode postaju sve lošije za okoliš.

Republika Hrvatska donijela je niz zakona kojima se pokušava spriječiti narušavanje našeg životnog prostora. Između ostalog to je i zakon o otpadnim vodama koje se svakodnevno analiziraju i ispituju kako određene vrijednosti ne bi prešle granicu dozvoljenog. Vrijednosti koje se ispituju su između ostalog pH vrijednost, razina dušika, fosfora, otopljenog kisika itd.

Postoje razne metode ispitivanja kao i opreme i svih popratnih sadržaja potrebnih za ispitivanje otpadnih voda. Laboratorij Tehnološke službe odvodnje odlučio je 2016. godine akreditirati svoj laboratorij po normi HRN EN ISO/IEC 17025:2017. Akreditacija je postupak kojim akreditacijsko tijelo, u Hrvatskoj je to Hrvatska akreditacijska agencija, potvrđuje da je tijelo za ocjenu sukladnosti osposobljeno za obavljanje određenih aktivnosti prema normama. To je dobrovoljna aktivnost kojom tijelo za ocjenjivanje sukladnosti dokazuje svoju osposobljenost za provedbu ispitivanja, umjeravanja, certifikacije i inspekcije. Međunarodno je priznati dokaz osposobljenosti tijela koja ocjenjuju sukladnost i daje povjerenje u sigurnost i kvalitetu proizvoda i usluga.

Budući da akreditacija sve to od navedenog dovodi u pitanje i ekonomsku stranu svega toga koja nije zanemariva. Službeni troškovi prema HAA iznose oko trideset tisuća kuna što nije u potpunosti zanemarivo, ali je to jedan od manjih troškova ukoliko laboratorij do tada nije bio u najboljem redu. Akreditacijom sve dobiva na cijeni počevši od osoblja, opreme, pa sve do same arhive dokumentacije koja mora biti na višoj razini. Naravno, nakon akreditiranja sigurnost u laboratorij i sami proces ispitivanja i analiziranja je na zavidnoj razini.

Jedini problem Laboratorija Tehnološke službe odvodnje je u tome što oni nemaju kupce, laboratorij je interni i radi isključivo za svoje potrebe pa se uložena sredstva ne mogu na taj način vratiti. Međutim, primarni cilj akreditacije je ostvaren a to je unificirani svakog postupka koji se obavlja s mjernom opremom ili na njoj te se time smanjuje pojava slučajnih pogrešaka kod mjerenja ili umjeravanja, a upravo je to ono čemu svaki laboratorij teži. Zbog svih tih uputa koji su jasno definirani izvođenje praktičnog dijela diplomskog rada nije bilo zahtjevno niti komplicirano. Radne upute za mjerenje ispunjavaju svoju svrhu u potpunosti i veliki su faktor u eliminaciji mogućeg utjecaja mjeritelja ili postupka mjerenja na rezultat.

U Varaždinu, 23.07.2020.



SVEUČILIŠTE
SIEVER

IZJAVA O AUTORSTVU
I
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, MARUŠA PANTALE ŽUPANIĆ (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom AKREDITACIJA I LABORATORIJA ZA ISPITIVANJE OTPADNIH VODA PREMA NORMI (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:
(upisati ime i prezime)

Pantala Županić
(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, MARUŠA PANTALE ŽUPANIĆ (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom AKREDITACIJA I LABORATORIJA ZA ISPITIVANJE OTPADNIH VODA PREMA NORMI, HEN EU ISO/IEC 17025:2017 (upisati naslov) čiji sam autor/ica.

Student/ica:
(upisati ime i prezime)

Pantala Županić
(vlastoručni potpis)

7. Literatura

- [1] Materijali tvrtke ViO d.o.o.
- [2] <https://akreditacija.hr/cesto-postavljana-pitanja/> (20.05.2020.)
- [3] file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/1957_6_otpadne_vode_pdf.pdf (20.05.2020.)
- [4] <https://akreditacija.hr/> (20.05.2020.)
- [5] https://issuu.com/kvaliteta.net/docs/stajdohar_padjen_o_rad (24.05.2020.)
- [6] [817865.Akreditacija_prema_17025_\(1\).pdf](817865.Akreditacija_prema_17025_(1).pdf) (24.05.2020.)
- [7] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2001_05_44_746.html (24.05.2020.)
- [8] https://akreditacija.hr/wp-content/uploads/2020/01/HAA_Pr_2_1_PRAVILA_ZA_AKREDITACIJU_TOS_rev_22_Dodatak_1_rev_16.pdf (24.05.2020.)
- [9] Norma HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Popis slika

Slika 1: Dijagram toka akreditacije	5
Slika 2. Slika iz registra HAA za akreditaciju Laboratorija Tehnološke službe odvodnje[10].	13
Slika 3: Organizacijska shema sektora odvodnje sa tehnološkom službom odvodnje.....	22
Slika 4: Mikroorganizacijska shema sektora odvodnje sa tehnološkom službom odvodnje ...	23
Slika 5. Podjela dokumentacije.	24
Slika 6. Eksterna dokumentacija.	25
Slika 7. Struktura dokumentacije sustava kvalitete.....	26
Slika 8. Shematski prikaz postupka.....	48
Slika 9. Sastavnice mjerne nesigurnosti.	49
Slika 10. Relativna standardna mjerna nesigurnost	54

Popis tablica

Tablica 1: Naknada za pokriće troškova u postupku ovlaštivanja (akreditacije) [7].....	4
Tablica 2: Područje akreditacije	21
Tablica 3: Matrica odgovornosti	24
Tablica 4. Rezultati mjerenja za provjeru linearnosti.....	34
Tablica 5. Podaci za crtanje grafa provjere linearnosti.	35
Tablica 6. Parametri pravca dobivenog grafa provjere linearnosti	35
Tablica 7. Rezultati provjere ponovljivosti mjerenja.	36
Tablica 8. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru	37
Tablica 9. Rezultati provjere ponovljivosti pripreme uzorka – nisko područje.	38
Tablica 10. Rezultati provjere ponovljivosti pripreme uzorka – srednje područje.	39
Tablica 11. Rezultati provjere ponovljivosti pripreme uzorka – visoko područje.	40
Tablica 12. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti – nisko područje.....	41
Tablica 13. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti – srednje područje.....	42
Tablica 14. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti – visoko područje.....	43
Tablica 15. Rezultati provjere točnosti za pH 4,01.	44
Tablica 16. Rezultati provjere točnosti za pH 7,00.	45
Tablica 17. Rezultati provjere točnosti za pH 9,21	46
Tablica 18. Rezultati provjere ponovljivosti pripreme različitih uzorka.....	47
Tablica 19. Ponovljivost mjerenja.....	478
Tablica 20. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru	479
Tablica 21. Rezultati provjere točnosti za pH 7,00	479
Tablica 22. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru	50
Tablica 23. Ponovljivost mjerenja	50
Tablica 24. Rezultati provjere točnosti temperature na pH metru	51
Tablica 25. Rezultati provjere intermedijarne preciznosti	52
Tablica 26. Sastavnice mjerne nesigurnosti	52

Prilozi

CD