

***Odbery a analýzy vzoriek v rámci  
kontroly a monitorovania vôd  
a pri detekcii škodlivých a  
prioritných látok vo vodnom  
prostredí.***

**Seminár  
Bratislava, 12.máj 2008**

**Agostino Profeta, ACEL**

**Odbery vzoriek vypúšťaných  
odpadových vôd znečistených  
škodlivými látkami: Príprava a  
priebeh procesu od samotného  
odberu vzorky až po jej  
analýzu.**

## **Základné technické referenčné normy**

- **ISO 5667 – 1:2006 Kvalita vôd, časť 1. Pokyny na návrh programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek**
- **ISO 5667 – 3 :2004 Kvalita vôd, časť 3. Pokyny na konzerváciu vzoriek a manipuláciu s nimi**

- 1. Príprava odberu vzoriek**
- 2. Prístrojové vybavenie na odber vzoriek**
- 3. Metodika odberu vzoriek**
- 4. Konzervácia a prevoz vzoriek**
- 5. Analýza škodlivých a prioritne škodlivých látok**

## Chyby v preanalytickej fáze procesov odberu vzoriek

Na ceste k výsledkom analýz, je potrebné absolvovať niekoľko fáz; z nich medzi najdôležitejšie patria: **odber a konzervovanie vzorky, prevoz vzorky a jej analýza**. Každá z týchto fáz je vystavená určitým chybovým rizikám: pri odbere vzoriek sa najčastejšie vyskytujú kauzálne chyby, zatiaľ čo pri ostatných operáciách skôr dochádza k výskytu systematických chýb; sumár všetkých týchto chýb potom výrazne môže ovplyvniť celkový výsledok.

## Cieľ odberu vzoriek

**Odber vzoriek** možno definovať ako činnosť, pri ktorej dochádza k odobratiu časti sledovanej látky v množstve, ktoré v rámci určitého stanoveného a akceptovaného limitu, umožní reprezentatívnosť meraných vlastností vzorky a bude zodpovedať pôvodným vlastnostiam masy. Inými slovami, konečným cieľom odberu je zbieranie reprezentatívnych vzoriek pôvodnej matrice, ktorú chceme podrobiť analýze. **Odber vzorky je teda prvou fázou každého rozboru na ceste k finálnym výsledkom.** Kvalita týchto výsledkov úzko súvisí s kvalitou odobratej vzorky.

## Cieľ odberu vzoriek

Z uvedeného dôvodu, je **odber vzoriek mimoriadne komplexný a zložitý proces**, ktorý podmieňuje výsledky všetkých následných operácií a ktorý v konečnom dôsledku v nezanedbateľnej miere prispieva k stupňu neistoty celkového výsledku analýzy.

Doterajšie štúdie hovoria, že stupeň neistoty pri odbere vzoriek, môže celkovo ovplyvniť stupeň neistoty celkového výsledku až na 30-50% a súčasne je to najväčšie riziko, spomedzi ostatných faktorov neistoty úzko spojených s fázou rozboru.

## Cieľ odberu vzoriek

**Cieľ odberu vzoriek**, s ktorým súvisia aj v ďalšom popísané činnosti, je nasledovný:

- získanie elementov na vyhodnotenie dopadu na životné prostredie v oblasti vypúšťania OV a ich vplyvu na vodný zdroj.
- Overenie referenčných technických noriem a platnej medzinárodnej normatívy v danej oblasti



# 1. Príprava odberu vzoriek

Príprava **plánu odberu vzoriek**, cieľom ktorého je zabezpečiť reprezentatívnosť vzorky, si vyžaduje popri predchádzajúcej znalosti systému analýzy vzoriek aj jasnú definíciu cieľov, ktoré plánujeme vykonať.

Vzorku je potrebné:

- Odobrať tak, aby jej **fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti** zostali nezmenené, až do chvíle jej analýzy;
- konzervovať spôsobom, aby sa **predišlo akýmkoľvek zmenám jej zložiek a vlastností**, ktoré sa budú vyhodnocovať;

## 1. Príprava odberu vzoriek

Počas prípravy na odber vzoriek, je potrebné vyhodnotiť celkový cyklus vôd vrátane komplexného vyhodnotenia informácií týkajúcich sa podniku resp. jeho výrob. zariadení, ako aj samotnej dotknutej zložky ZP.

**Pred fyzickou obhliadkou je náležité vykonať šetrenie a vyžiadať si informácie a výsledky analýz vedené u povoľovacieho orgánu, cieľom preštudovania príslušnej dokumentácie je lepšie oboznámiť sa resp. vedieť predvídať problematické miesta, ktoré sa neskôr pri odbere vzoriek v podniku alebo u znečisťovateľa môžu vyskytnúť. Uvedené postupy sa realizujú v súlade príslušnými technickými a referenčnými normami pre odber vzoriek.**

# 1. Príprava odberu vzoriek

**Plán odberu vzoriek** by mal detailne počítať so všetkými operáciami v zmysle kritérií a predpisov príslušných technických noriem. Odber vzoriek, (ako východisko, od ktorého sa odvíja celý proces analýzy), by mal vykonávať kvalifikovaný personál, za súčasného dodržiavania podmienok bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci.

**Plán odberu vzoriek** by mal obsahovať:

- Definíciu cieľu odberu vzoriek
- Charakteristiku miesta odberu vzoriek
- Stratégiu odberu vzoriek
- Metodiku odberu vzoriek

# 1. Príprava odberu vzoriek

- Počet vzoriek
- Trvanie odberu vzoriek
- Frekvencia odberu vzoriek
- Počet pracovníkov realizujúcich odber, ich odb. pripravenosť a kvalifikácia uskutočniť operáciu
- Logistický plán prípravy odberu vzoriek, (dopravné prostriedky, prístupové cesty a miesta atď.)
- Konzervovanie vzoriek
- Kontrola kvality
- Zostavenie potrebnej dokumentácie pre účely odberu vzoriek

# 1. Príprava odberu vzoriek

**Najdôležitejšie údaje, potrebné ku správnomu odberu vzoriek, sú nasledovné:**

- Právnická osoba, typ a štruktúra spoločnosti;
- Urbanistické umiestnenie výrobnéj jednotky a identifikácia odberového miesta pomocou vhodnej kartografickej dokumentácie;
- Výrobné procesy;
- Systém čistenia odpadových vôd;
- Plán zariadenia zahŕňajúci kanalizačnú sieť a koncové miesto vypúšťania odpadových vôd;

# 1. Príprava odberu vzoriek

- Odber – zdroj vody;
- Povolenie na vypúšťanie odpadových vôd;
- Informácie o prijímajúcom vodnom toku (ak ide o povrchový vodný tok): hydrologické vlastnosti, údaje o chemickej a biologickej kvalite (EBI) pred a po vypustení odpadovej vody;
- Informácie z predchádzajúcich zisťovaní, administratívnych a/alebo právnych úkonov;
- Získanie údajov z chemických a ekotoxikologických analýz vzoriek z predchádzajúcich odberov

## 1. Príprava odberu vzoriek

Vymenované údaje je možné získať priamo v zariadení pri výkone kontroly, teda ak nie sú k dispozícii v sídle povoľujúceho orgánu; túto dokumentáciu bude možné použiť aj pre ďalšie eventuálne overovania.

## 2. Prístroje na odoberanie vzoriek

- Automatický vzorkovač, ak je to možné vybavený chladením a kompatibilný s prietokometrom, ktorého vlastnosti musia zaručovať dodržanie požiadaviek predpísaných normou ISO 5667-10
- Inox/PE vedro s obsahom cca 10 litrov
- Lieviky inox/PE
- Naberačka inox/PE





## 2. Prístroje na odoberanie vzoriek

- Fľaše (sklo/PE) zodpovedajúce požiadavkám laboratória a normám ISO 5667-2 a 5667-3
- Materiál na zapečatenie vzorky
- Laboratórne nástroje na overovanie v teréne chemických a chemicko-fyzikálnych parametrov
- Laná a/alebo háčiky

## 2. Prístroje na odoberanie vzoriek

Všetky nástroje a pomôcky používané pri odbere vzorky musia byť bezpodmienečne čisté. Takisto po vykonaní odberu musí byť všetok použitý materiál vhodne očistený, najprv pod tečúcou a následne pod destilovanou vodou. V prípade zistenia prítomnosti organických látok je možné použiť zmes vody a čistiaceho prostriedku, ktorý neobsahuje fosfáty; následne sa nástroje opláchnu tečúcou a destilovanou vodou. Aby sa zabránilo tzv. “**cross-contamination**”, je dôležité pri procese odberu vzorky starostlivo dekontaminovať všetky používané pomôcky.

## 2. Prístroje na odoberanie vzoriek

Mimoriadnu pozornosť treba venovať materiálu, z ktorého sú používané nádoby a pomôcky, aby sa zabránilo kontaminácii vzorky zapríčinennej buď spôsobom odberu, alebo výberom nádoby určenej na zber vzoriek.

Všetko toto by mohlo predstavovať zdroj pochybení, ktoré by sa mohli premietnuť do analytických údajov a spolu s náhodnými chybami by spochybnili cieľ kontroly.

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek



Cieľom odberu vzoriek z odpadových vôd obsahujúcich obzvlášť škodlivé a škodlivé látky je ochrana matrice životného prostredia

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

Pred vykonaním odberu vzoriek sa odporúča sledovať výrobný proces podniku (lay-out) a upriamiť pozornosť na prietok odpadových vôd, správne ho identifikovať v príslušnej mape a fotografickej dokumentácii. Pracovník overí spôsoby odberu vody, ktoré môžu byť vykonané z povrchových vodných tokov, studní a distribučnej siete.

Informácie, ktoré treba zistiť, sú nasledovné:

- identifikácia miesta odberu pomocou vhodnej mapy
- kvantifikácia odoberanej vody zistená pomocou prietokometra alebo počítadla
- overenie kvality vody odoberanej za účelom zisťovania prítomnosti eventuálnych znečistení už pred miestom vypúšťania odpadových vôd.
- V prípade dodávania vody z povrchových vodných tokov je vhodné aj zhodnotenie toku pred miestom odberu a za ním, aby sa overili prípadné zmeny.

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

V priebehu kontroly sa overí, pomocou aktualizovaných nákresov, umiestnenie siete odpadových vôd, siete zrážkových vôd a prípadná prítomnosť zariadení ČOV.

Obzvlášť dôležité je zistiť:

- Druh ČOV;
- Prítomnosť inšpekčných kanálov na vstupe a na výstupe;
- Prítomnosť laboratórnych nástrojov, ktoré sú v nepretržitom spojení on-line;
- Miesta vzniku odpadových vôd;
- Prípadné miešanie sa priemyselných odpadových vôd s inými vodami (zrážkovými, splaškami, chladiacimi);
- Druh a stav potrubí;
- Možnosti kontroly potrubí cez vhodné inšpekčné kanály;
- Prítomnosť pohyblivých alebo pevných mechanizmov, ktoré umožňujú úpravu toku odpadových vôd (klapky, ventily, odčerpávacie zariadenia, atď.)

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

**Je dôležité mať na pamäti, že vo vnútri areálu podniku môžu byť prítomné jedno alebo viac zariadení ČOV, a že všetky činnosti týkajúce sa odberu vzoriek musia zaručiť reprezentatívnosť vypúšťaného odpadu.**



### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

#### Definície týkajúce sa odberu vzoriek

- **Vzorka odpadovej vody:** reprezentatívne množstvo odpadovej vody vzhľadom na vypúšťaný celok;
- **Alikvotná vzorka:** časť vzorky určená na špecifickú laboratórnu analýzu;
- **Bodová vzorka:** individuálna vzorka odobratá v určitom mieste a v určitom veľmi krátkom čase (na kontrolu havarijných odpadových vôd a/alebo príležitostných – veľmi krátko trvajúcich stavov)
- **Zlievaná vzorka:** zmes určitého počtu momentálnych vzoriek odobratých v príslušných časových intervaloch, odporčne nezávislých od celkového prietoku;
- **Zlievaná (kontinuálna) vzorka 24h:** dávka vypúšťanej vody odobratá kontinuálnym spôsobom počas zadaného časového intervalu, odporčne nezávislá od celkového prietoku;
- **Zlievaná vzorka úmerná k prietoku:** zmes určitého počtu momentálnych vzoriek odobratých v príslušných časových intervaloch, závislých od celkového prietoku.



### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

Odber odpadovej vody sa vykonáva v poslednom dostupnom bode umiestnenom tesne pred ústím sa do recipienta, reprezentatívnom vzhľadom na reálne podmienky vypúšťaného priemyselného odpadu a to tak, aby sa zabránilo eventuálnemu premiešaniu, ktoré by bolo v rozpore s platnou legislatívou, nakoľko by došlo k modifikácii vlastností.

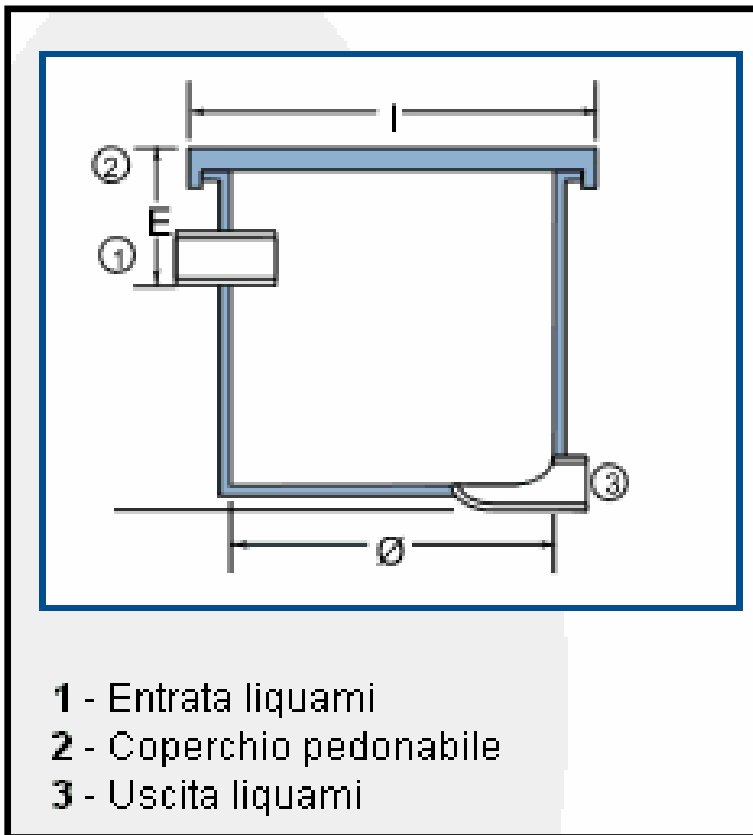
Odber vzoriek, podľa normy, sa vykonáva z príslušného inšpekčného kanála, ktorý kvôli správne hodnoteniu odpadovej vody musí byť umiestnený tesne pred zmiešaním sa vôd rôzneho pôvodu a musí umožniť, ako predpisuje norma ISO 5667, turbulentný pohyb odpadových vôd tak, **aby sa zabránilo fázovej separácii** medzi tekutinami, z ktorých sa bude odoberať vzorka.

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

**Odber musí byť vykonaný pri úplnom rešpektovaní noriem týkajúcich sa bezpečnosti práce a pracovného prostredia.**



### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek



#### Inšpekčný kanál

Bod 1: vstup odpadovej vody  
Bod 3: výstup odpadovej vody  
Bod 1 je 40 cm nad bodom 3

### **3. Spôsob vykonania odberu vzoriek**

#### **Opatrenia v teréne**

Jedným z opatrení, ktoré predpisuje platná legislatíva a ktoré možno vykonať priamo v teréne po predchádzajúcom zhodnotení výrobného procesu, je určenie teploty.

Teplota sa meria kalibrovaným teplomerom v inšpekčnom kanále, v miestach tesne pred a po vypustení odpadových vôd.

Pod miestom “tesne pred“ rozumieme miesto vo vodnom toku, ktoré ešte nebolo ovplyvnené vypúšťaným a pod miestom “po“ vypustení zase miesto, v ktorom sa odpadové vody značne premiešali s vodou vo vodnom toku - recipiente.

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

#### Zápisnica z kontrolného odberu

Všetky kontrolné operácie vykonané v areáli podniku sa uvedú v **zápisnici z kontrolného odberu**, skompletizuje sa všetka dokumentácia potrebná k úkonu, zaznamenajú sa všetky informácie, ktoré predpisuje technická norma ISO 5667 a všetky ďalšie, ktoré sa považujú za vhodné.

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

- **Uzavretie vzoriek**

Odobrané vzorky musia byť jasne označené kartičkou/štítkom a prehľadne zapísané do zázpisnice o odbere vzorky.

#### **Zázpisnica z kontrolného odberu**

Všetky operácie vykonané pri odbere vzoriek sa uvedú v **zázpisnici z kontrolného odberu**, pričom sa zaznamená každá informácia, ktorá sa považuje za vhodnú.

Zázpisnica je označená rovnakým číslom, aké sa uvádza na príslušných kartičkách.

### 3. Spôsob vykonania odberu vzoriek

Hlavné požiadavky, ktoré pre zápisnicu z odberu vzoriek stanovuje norma ISO 5667

- Jednotné identifikačné čísla alebo kódy
- Dátum, čas, údaje a kvalifikácia prítomných osôb, zapisujúceho
- Názov a typ spoločnosti výrobného podniku, umiestnenie a meno osoby zodpovednej za vypúšťanie odpadových vôd
- Druh vypúšťaných odpadových vôd
- Použitý druh odoberaných vzoriek
- Typ prijímajúceho vodného toku - recipienta
- Merania a opatrenia uskutočnené v teréne
- Zloženie alikvotných vzoriek

## 4. Uskladňovanie a transport vzoriek

Správne uskladňovať vzorku znamená zaručiť stabilitu a nemennosť všetkých jej zložiek v časovom intervale medzi odberom a laboratórnou analýzou.

Aby sa zmeny vlastností vzorky zredukovali čo najviac a v rámci prípustných limitov, je potrebné zvlášť pri každom odbere vyberať nádoby z takých materiálov, ktoré neovplyvnia hodnotu určovaného parametra. Takisto nádoby používané na odber, uloženie a transport vzoriek nesmú zmeniť hodnotu tých parametrov, kvôli ktorým sa odber vykonával.



## 4. Uskladňovanie a transport vzoriek

Nádoby:

- Nesmú prepúšťať alebo absorbovať látky, čím by sa zmenilo zloženie vzorky.
- Musia byť rezistentné voči rôznym zložkám eventuálne prítomným vo vzorke.
- Musia zaručovať dokonalé tesnenie a upevnenie.

Materiál, z ktorého sú prevažne vyrobené nádoby používané na uchovávanie a prepravu vzoriek obsahujúcich škodlivé a obzvlášť látky je sklo Pyrex (bórovo-kremičité) alebo Vycor (z vysokým obsahom kremíku), vhodnejšie je tmavé sklo, so zátkou na závit alebo šmirgľovou zátkou. V zvláštnych prípadoch, keď by mohlo dôjsť k interferencii vzoriek, je možné použiť aj plastový materiál ako polyetylén PE.

## 4. Uskladňovanie a transport vzoriek

Uskladňovanie a preprava vzoriek sa uskutočňuje v chladenej nádobe ( $+ 4^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ), ktorej teplota v momente vkladania vzoriek musí byť zaznamenaná v zápisnici o odbere. V prípade, že nie je možné uchovávať vzorky v predpísanej teplote, je potrebné udržiavať ich v teplote nižšej ako bola tá, pri ktorej boli odoberané.

Časový interval medzi odberom, prepravou a chemickým určením vzoriek obsahujúcich obzvlášť škodlivé a škodlivé látky je normálne 24/48 hodín. Čo sa týka ostatných časových intervalov je nevyhnutné riadiť sa analytickými metódami.

## 4. Uskladňovanie a transport vzoriek

Treba pripomenúť, že spôsoby uskladňovania a prepravy musia rešpektovať nevyhnutné požiadavky tak, aby sa nespochybnili následné analytické určovania, konkrétne musia zodpovedať štandardizovaným metódam ako sú ISO 5667 alebo iným štandardizovaným normám - európskym a/alebo národným.

## **5. Analýza obzvlášť škodlivých a škodlivých látok**

Laboratóriá zainteresované do činností spojených s monitoringom a kontrolou, musia byť akreditované a pracovať spôsobom zodpovedajúcim norme UNI CEI EN ISO 17025:2005.

## 5. Analýza obzvlášť škodlivých a škodlivých látok

### Požiadavky pre skúšobné laboratóriá

- Dokumentácia týkajúca sa analytických procesov, ako aj samotné procesy, musia zodpovedať technickým normám medzinárodným (CEN, ISO) alebo národným (STN).
- Interné procesy kontroly kvality laboratória a účasť na hodnotiacich skúškach, ako aj na konfrontačných okružkoch organizovaných inštitúciami zodpovedajúcimi normám ISO Guide 43-1 e ISO/IEC GUIDE 43-2:1997(E) “*Proficiency testing by interlaboratory comparisons*”.
- Konvalidácia analytických metód, stanovovanie limitov preukázateľnosti a kvantifikácie, výpočet neistoty (QA/QC COM decision draft 2007).

## 5. Analýza obzvlášť škodlivých a škodlivých látok

### Ostatné požiadavky pre skúšobné laboratóriá

- Pravidlá a postupy na riadenie a plánovanie kalibrácie prístrojov.
- Vzdelávacie programy na zvyšovanie a udržiavanie kvalifikácie personálu.
- Postupy na prípravu správy o laboratórnej skúške.