

Metode određivanja trihalometana u bazenskim vodama

Jelšik, Anđela

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:402836>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



uniri DIGITALNA
KNJIŽNICA



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Anđela Jelšik

METODE ODREĐIVANJA TRIHALOMETANA U BAZENSKIM VODAMA

Diplomski rad

Rijeka, 2024.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Andela Jelšik

METODE ODREĐIVANJA TRIHALOMETANA U BAZENSKIM VODAMA

Diplomski rad

Rijeka, 2024.

Mentor rada:

Diplomski rad obranjen je dana _____ u/na

pred povjerenstvom u sastavu:

- 1.
- 2.
- 3.

Rad sadrži 71 stranica, 33 tablice i 25 slika

ZAHVALE

Želim uputiti iskrenu zahvalu svom mentoru Doc.dr.sc Igoru Dubroviću na nesebičnoj podršci, strpljenju i vodstvu tijekom cijelog procesa pisanja diplomskog rada. Također, zahvaljujem se na povjerenju koje mi je ukazano, kao i na uvijek otvorenom pristupu i dostupnosti.

Posebnu zahvalu upućujem svojim roditeljima Editi i Alenu na razumijevanju, ljubavi i podršci kroz sve ove godine. Hvala što ste pružili sve potrebne uvjete za moje obrazovanje i što ste mi bili uzor za upornost.

Hvala Josipu na svemu.

Ovaj rad posvećujem bratu Jakovu.

SAŽETAK

Zdravstveno ispravna voda je voda koja ne sadržava tvari koji imaju negativan utjecaj na ljudski organizam. Bazeni služe kao javno dobro te kvaliteta vode mora biti na visokoj razini ne bi li se spriječila svaka potencijalna opasnost koja bi narušila ljudsko zdravlje. Potrebno je pravilno i kontinuirano provoditi regeneraciju filter mase te provjeravati ispravnost sustava kemijske pripreme. Na taj način izbjegava se opasnost od pojave trihalometana. Trihalometani su halogenirani ugljikovodici i nalaze se u skupini organskih spojeva koji su lako hlapljivi. Oni nastaju kao nusprodukt tijekom reakcije dezinfekcijskog sredstva sa organskom ili anorganskom tvari uslijed dezinfekcije. Trihalometani predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje, obzirom da su, spojevi koji prelaze dopuštene zakonske vrijednosti, kancerogene. Da bi se odredila prisutnost trihalometana koristi se tehnika zvana kromatografija. Ona odjeljuje, identificira i kvantitativno određuje kemijske sastojke u vodi. Metoda kojim se određuju trihalometani je plinska kromatografija. U ovom radu nastoje se odrediti trihalometani u bazenskim vodama. Određuju se plinskom kromatografijom preko MS i ECD detektora.

Ključne riječi: Bazeni, Bazenska voda, Dezinfekcija vode, Određivanje trihalometana, Trihalometani, plinska kromatografija

SUMMARY

Healthy water is water that does not contain substances that adversely affect the human body. Swimming pools serve as a public good, and quality of the water must meet a high standard in order to prevent any potential danger that would harm human health. It is necessary to properly and continuously carry out the regeneration of the filter mass and check the correctness of the chemical preparation system. In this way, the danger of the appearance of trihalomethanes is avoided. Trihalomethanes are halogenated hydrocarbons and are in the group of organic compounds that are easily volatile. They are generated as a by-product of reaction of the disinfectant with an organic or inorganic substance due to disinfection. Trihalomethanes pose a danger to human health, given that compounds that exceed the permitted legal values are carcinogenic. A technique called chromatography is used to determine the presence of trihalomethanes. It separates, identifies and quantitatively determines the chemical components in water. The methods used to determine trihalomethanes is gas chromatography. They are determined by gas chromatography using MS and ECD detectors. This paper aims to determine trihalomethanes in swimming pool waters.

Key words: Swimming pools; Pool water; Disinfection of water; Determination of trihalomethanes; Trihalomethanes, Gas chromatography

SADRŽAJ

1. UVOD	8
1.1. Trihalometani u bazenskim vodama	9
1.1.1. Pojam i vrste trihalometana	13
1.1.2. Nastanak trihalometana i potencijalne opasnosti za zdravlje	15
1.1.3. Značaj kontroliranja trihalometana u bazenskim vodama	17
1.2. Metode određivanja trihalometana	17
1.2.2. Plinska kromatografija	19
2. CILJ RADA	23
3. MATERIJALI I METODE	24
3.1. Pribor i oprema	24
3.1.1. Uzimanje uzoraka (uzorkovanje)	25
3.1.2. Kemikalije	28
3.1.3. Priprema otopina	29
3.2. Provedba metode	29
3.2.1. Izrada kalibracijskog pravca	31
3.3. Izračunavanje rezultata	31
1. REZULTATI	32
4.1. Validacija mjernog postupka	36
4.2. Mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja	53
4.3. Međulaboratorijsko usporedno ispitivanje (interkalibracija)	60
5. RASPRAVA	62
5. ZAKLJUČAK	63
7. LITERATURA	65
8. POPIS SLIKA	67
8. POPIS TABLICA	68
ŽIVOTOPIS	71

1. UVOD

Voda koja se smatra zdravstveno ispravnom za ljudsku upotrebu je voda čija su senzorska svojstva dobra, to znači da voda nema miris, nije mutna te nema boja. Također, voda ne smije sadržavati tvari koje mogu negativno utjecati na organizam čovjeka, a to znači da je voda kemijski ispravna. Osim navedenog, važno je da nema prisutnih uzročnika bolesti koji bi se mogli prenijeti putem vode, dakle, voda mora biti mikrobiološki ispravna.

Bazeni služe kao javno dobro i kao takvi moraju biti na visokoj higijenskoj i sanitarno-tehničkoj razini. Kvaliteta vode mora biti dobra i konstantna ne bi li se isključila svaka mogućnost potencijalnog narušavanja čovjekova zdravlja, odnosno važno je spriječiti pojavljivanje raznih uzročnika bolesti. Kako bi se to postiglo, neophodno je primjenjivati određene količine dezinfekcijskih sredstava čija je funkcija uništavanje štetnih mikroorganizama koji su dospjeli u vodu putem kupača ili su uneseni iz okoline nekim drugim načinom. Zaštita od kontaminacije vode najviše ovisi o sustavu filtracije, dezinfekcije te ostalih procesa.[1]

Provođenjem filtracije i dezinfekcije vode postiže se smanjena opasnost od štetnih i patogenih mikroorganizama koji narušavaju zdravlje ljudi, a ujedno, dezinfekcijskom primjenom osigurava se zdravstvena ispravnost vode. U procesu dezinfekcije bazena koriste se sredstva kao što su klor, klor-dioksid, ozon, ultraljubičasto zračenje te sredstva koja su na bazi broma. Važno je napomenuti da sredstva kojima se vrši dezinfekcija može imati negativne reakcije u kombinaciji sa drugim kemikalijama u vodi te na taj način nastaju razni nusproizvodi čija pojava stvara štetnost za ljudski organizam i zdravlje općenito. Najčešći nusproizvodi za dezinfekciju nazivaju se trihalometani. U ovom radu pažnja je usmjerena na trihalometane koji nastaju u bazenskim vodama, odnosno istražuju se metode određivanja trihalometana u bazenskim vodama. Rad je podijeljen na dva dijela. Prvi dio pokriva teorijski aspekt, obuhvaća definiranje i objašnjenje ključnih pojmova te se navode metode određivanja trihalometana koje su i tema ovog diplomskog rada. Drugi dio rada bavi se istraživanjem, odnosno analizom bazenskih voda i mjeri prisutnost trihalometana u uzorcima za istraživanje i usporedbi rezultata dobivenih plinskom kromatografijom na MS i ECD detektoru.(GC-MS,GC-ECD). Navedeni su svi materijali i metode koje su korištene prilikom istraživanja. Također, prikazani su i obrazloženi dobiveni rezultati samog istraživanja. Temeljem provedenog istraživanja navodi se i rasprava, a na kraju diplomskog rada naveden je zaključak koji se temelji na teorijskim

navodima i provedenom istraživanju. U radu je navedena i literatura te popis svih slika i tablica koji su prikazani u radu.

1.1. Trihalometani u bazenskim vodama

Kada se govori o zdravstvenoj ispravnosti bazenske vode i prisutnosti trihalometana u istoj, proces suzbijanja trihalometana mora započeti prije samog ulaska kupaca u bazen i to u onaj čisti dio bazena. Bazeni imaju dva dijela bazena, čisti i nečisti dio koji su međusobno odvojeni dezinfekcijskim barijerama te tuševima. Ljudski faktor najčešći je uzrok pojave trihalometana jer ljudi boravkom u bazenu unose razne nečistoće poput znoja, vlasi, kože, raznih krema kojima tretiraju svoju kožu i slično. Prema istraživanjima, zaključeno je kako u bazenskom sustavu trihalometani koji su uneseni oralno i inhalacijski imaju direktan utjecaj na ljudsko zdravlje te je taj utjecaj okarakteriziran kao vrlo toksičan.[20] Kada se pojave razne nečistoće unutar čistog dijela bazena, važno je brzo reagirati i čim prije otkloniti sve potencijalne opasnosti koje mogu dovesti do pojave trihalometana. Najveći problem bazenskih kupališta je vrijeme u kojem se čiste i održavaju bazeni. Naime, vrlo često dolazi do neredovitog održavanja čistoće upravo iz razloga što je ljeti velik broj ljudi na bazenima te se temeljitija čišćenja odlažu za kasnije. Međutim, potrebno je pravilno i učestalo provoditi regeneraciju filter mase, kao i provjeravati je li sustav za kemijsku pripremu vode ispravan. To su najvažniji uvjeti koji se na bazenskim kupalištima moraju ispuniti kako bi se izbjegla potencijalna opasnost od pojave trihalometana u bazenskim vodama. Za postizanje zdravstvene ispravnosti bazenske vode potrebno je da se provode mjere i programi nadzora bazenske vode, za provođenje mjera nužno je odrediti parametre laboratorijske analize. [18]

Bazenskom se vodom podrazumijevaju one vode koje služe za ljudsku namjenu u obliku plivanja, kupanja te medicinske rehabilitacije. Sukladno tome, da bi se osiguralo zdravlje ljudi koji koriste bazene u navedene svrhe trebaju biti zadovoljeni:[2]

- fizikalni uvjeti
- kemijski uvjeti
- mikrobiološki uvjeti

Fizikalni, kemijski i biološki čimbenici bazenske vode ključni su za postizanje kvalitetne i zdravstveno ispravne vode. Fizikalni čimbenici bazenske vode uključuju sljedeće: [1]

- filtracija bazenske vode
- kruženje bazenske vode
- protok bazenske vode
- ostali čimbenici

Kontrolom i regulacijom svih prethodno navedenih fizikalnih čimbenika sprečava se smanjena kvaliteta bazenske vode. Nadalje, za higijenski ispravnu i kvalitetnu vodu zaslužni su kemijski čimbenici. Ukoliko se pravilno kontrolira razina kemijskih čimbenika, uspješno se izbjegava mutnoća bazenske vode, ne dolazi do pojave mrlja na površini vode, nema prisutnosti korozije na bazenskim površinama te nema negativnih djelovanja na dezinfekcijska sredstva koja se koriste za čišćenje bazenske vode. Postizanje kvalitete bazenske vode uvjetovano je kroz pet čimbenika:

1. pH vrijednost vode – idealan raspon vrijednosti od 7,2 do 7,8
2. Lužnatost vode – idealan raspon vrijednosti od 80 do 120 ppm
Tvrdoća kalcija – idealan raspon vrijednosti od 100 do 400 ppm, odnosno 15 i 25°F
3. Bez prisutnosti metala
4. Količina otopljenih tvari – idealan raspon vrijednosti od 250 do 1500 ppm

Osim fizikalnih i kemijskih čimbenika, važnu ulogu u postizanju zdravstveno ispravne bazenske vode i njenom održavanju imaju i biološki čimbenici. Obzirom da korisnici bazenskih kupališta nerijetko unose organske i anorganske tvari u bazensku vodu, potrebno je kontinuirano kontrolirati biološke čimbenike i pravovremeno djelovati kako bi se svi štetni utjecaji uništili ili dezinficirali. Proces koji se upotrebljavaju su:[1]

- šok oksidacija
- superkloriranje
- kontrola algi

Tijekom procesa dezinfekcije koja uključuje korekciju pH vrijednosti i rezidualnog učinka klora, treba obratiti pozornost pravilnu raspodjelu dezinfekcijskog sredstva u svim dijelovima bazenske vode kako bi se postigla zdravstvena ispravnost bazenske vode.[2] Uz navedeno, nužno je da svako bazensko kupalište raspolaže osnovnom propisanom opremom te ljudskim resursima čiji je zadatak nadzor svih uređaja kojima se mjeri slobodni klor, pH vrijednost bazenske vode i doza sredstava za regulaciju pH vrijednosti, temperature vode te

doziranje dezinfekcijskih sredstava. Dezinfekcija, a samim time i dezinfekcijska sredstva koja se koriste u svrhu borbe protiv patogenih uzročnika kontaminacije, vrlo je važna kod njege bazenske vode. Niz je raznih dezinfekcijskih metoda koje se koriste prilikom njege bazenskih voda, međutim, dezinfekcija bromom i klorom najčešće su metode. [19] Uz pratnju stručnog osoblja posjetili smo kompleks bazena slatke vode. Za dezinfekciju koriste Na-hipoklorit u otopini uz filtere koji uklanjaju organsku materiju, tome i služi flokulant da sitne čestice spoji da nastanu veće, te da iste ne prođu kroz filter. Flokulant je uglavnom aluminijev poliklorid. Klor djeluje najbolje pri nižem pH-u, idealno oko 7,0 i 7,1 ali zbog jakog djelovanja na cijevi potrebno je naći omjer koji ne djeluje agresivno na cijevi, ali da se opet slobodni klor ne veže u soli već da je u slobodnom obliku koji je zaslužan za dezinfekciju jer na taj način razara mikroorganizme vežući se za njih. PH vodovodne vode koja je potrebna za punjenje bazena iznosi oko 7,7 i sam pH se povećava većim ulaskom ljudi u bazen te je samim time potrebno spustiti pH na optimalnu vrijednost koja iznosi oko 7,5/7,6, to čine sumpornom kiselinom. Za mjerenje pH koristi se sonda, a u starijim tehnikama zaposlenici zaslužni za održavanje bazena gledali bi kroz prozorčice pri dnu bazena i u slučaju kad bi bistro vidjeli drugi kraj bazena značilo bi da sve funkcioniра.



Slika 1. Na-hipoklorit za dezinfekciju bazenske vode
Izvor: privatna kolekcija



Slika 2 Floculant
Izvor: privatna kolekcija










Slika 3. Uređaj za doziranje sumporne kiselina
Izvor: privatna kolekcija



Slika 4 Sustav provođenja za bazen
Izvor: privatna kolekcija

1.1.1. Pojam i vrste trihalometana

Trihalometani se definiraju kao spojevi koji nastaju kada se tri atoma, od ukupno četiri atoma vodika, zamijene sa atomima koji pripadaju skupini halogenih elemenata. Na slici 5. prikazani su spojevi koji pripadaju grupi trihalometana.[3]

Kem. formula	IUPAC naziv	CAS broj	Ostali nazivi	Graf. prikaz
CHF ₃	Trifluormetan	75-46-7	Freon 23, R-23, HFC-23, Fluoroform	
CHClF ₂	Klordinfluormetan	75-45-6	R-22, HCFC-22	
CHCl ₃	Triklorometan	67-66-3	Kloroform	
CHBrCl ₂	Bromdiklorometan	75-27-4	BDCM	
CHBr ₂ Cl	Dibromklorometan	124-48-1	CDBM	
CHBr ₃	Tribrommetan	75-25-2	Bromoform	
CHI ₃	Triiodometan	75-47-8	Iodoform	

Slika 5 Spojevi iz grupe trihalometana

Izvor: https://magistrion.hr/ispitivanje_rada_uredjaja_siemens_jetpak_magistrion.pdf

Voda koja se ne nalazi u blizini onečišćenog izvora ili nije tretirana klorom, vrlo teško može u sebi sadržavati trihalometane. Trihalometani predstavljaju halogenirane ugljikovodike i istovremeno se nalaze u skupini organskih spojeva koji su lako hlapljivi. Kod lako hlapljivih organskih spojeva javlja se niska točka vrelišta, a uzrokovana je visokim tlakom para koji nastaje na sobnim temperaturama koje su uobičajene. Iz tog razloga lako ishlapljuju, odnosno isparavaju. Halogenirani ugljikovodici sa hlapivim svojstvima utvrđeni su u otpadnim vodama, prirodnim vodama i vodi za piće. Također, okarakterizirani su i kao onečišćivači koji potječu iz onih tvari koje se upotrebljavaju prilikom različitih procesa proizvodnje, ali i kao posljedica nastala tijekom dezinfekcije vode.[4]

Trihalometani su nusproizvodi koji nastaju reakcijom dezinfekcijskog sredstva sa organskom ili anorganskom tvari tijekom procesa dezinfekcije. Oni su ujedno i najčešći oblik nusproizvoda, a u njih se ubrajaju:[5]

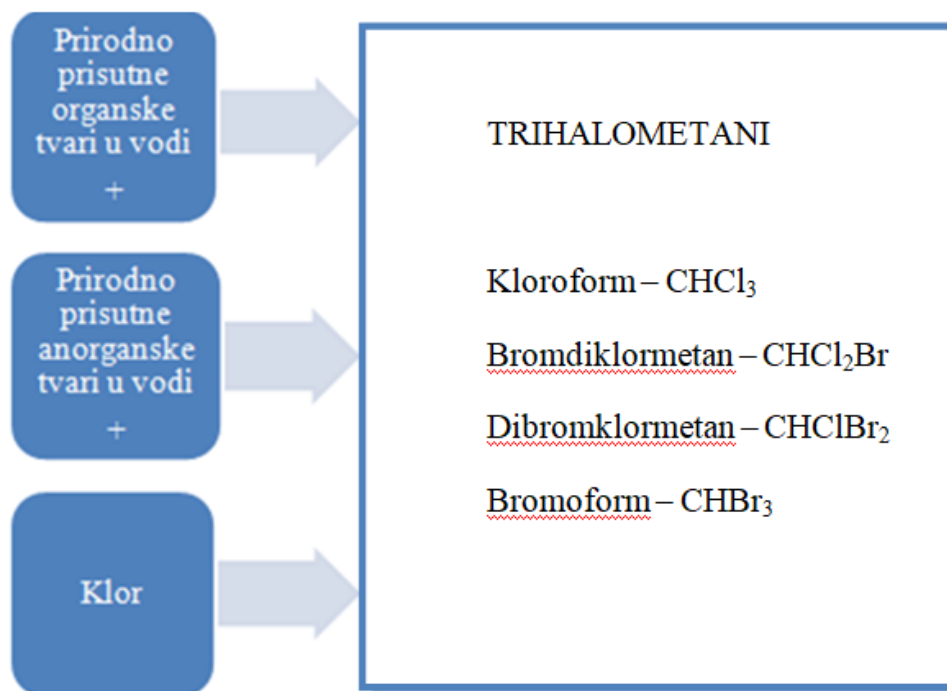
- kloroform – najzastupljeniji trihalometani, osim u slučajevima kada je koncentracija bromida izraženija, bromiranitrihalometani tada su zastupljeniji
- bromdiklorometan
- dibromklorometan
- bromoform

Prethodno navedeni trihalometani najčešće nastaju kloriranjem vode, odnosno reakcijom klora sa određenom organskom tvari, primjerice fulvičnom kiselinom, ili pak huminskom kiselinom.

Kemijska formula kloroform glasi CHCl_3 , relativna molekulska masa iznosi 119,37 g/mol, javlja se u obliku bezbojne tekućine te ima ugodan i slatkast miris. Nadalje, vrelište je na $61,2^\circ\text{C}$, dok je talište na $-63,2^\circ\text{C}$, gustoća iznosi $1,49\text{ g/cm}^3$, tlak para je 21,1 kPa i topljivost u vodi iznosi 8,2 g/L. Iz kloroforma kemijskom razgradnjom mogu nastati kemijski spojevi – solna kiselina te fosgen. U praksi možemo pronaći tri izvora putem kojeg su ljudi izloženi potencijalnoj opasnosti kloroforma, a to su voda i zrak u zatvorenim prostorima te hrana. Nadalje, bromdiklormetan je poznatiji pod kemijskom formulom CHBrCl_2 , relativna molekulska masa iznosi 163,8 g/mol, slatkastog je mirisa i bezbojna je tekućina kao i kloroform. Vrelište je na 90°C , talište na -57°C , gustoća iznosi $1,9\text{ g/cm}^3$, tlak para je 6,6 kPa, a topljivost u vodi 4,5 g/L, što je slabo. Velik dio bromdiklormetana koje se mogu naći u okolišu predstavljaju nusproizvod nastao kloriranjem pitke vode. Zatim, dibromklormetan označava se kemijskom formulom CHBr_2Cl , relativne je molekulske mase od 208,28 g/mol, u tekućem je stanju, bezbojne je boje s naznakom žućkaste, dok je miris također slatkast. Vrelište je na 120°C , a talište na -20°C , gustoća dibromklormetana je $2,45\text{ g/cm}^3$, tlak para je 10,12 kPa, a topljivost u vodi 2,7 g/L, što je kao i kod bromdiklormetana, slabo. Ovaj trihalometan je poprilično neistražen, međutim, uzorak raspodjele i eliminacije vrlo je sličan kao i kod bromdiklormetana. Bromoform se označava kemijskom formulom CHBr_3 , relativne je molekulske mase od 252,73 g/mol, također dolazi u obliku bezbojne tekućine, a miris podsjeća na kloroform. Vrelište bromoforma je na $149,1^\circ\text{C}$, talište na $8,7^\circ\text{C}$, gustoća iznosi $2,88\text{ g/cm}^3$, tlak para 0,66 kPa, a topljivost je također slaba, tek 3,0 g/L. Sama toksičnost bromoforma nije u potpunosti razjašnjena no, struktura i mehanizam toksičnosti vrlo je slično kloroformu.

1.1.2. Nastanak trihalometana i potencijalne opasnosti za zdravlje

Trihalometani su nusproizvod dezinfekcijskog procesa, a taj nusproizvod nastaje u trenutku kada se voda klorira, odnosno, kada klor u kombinaciji sa organskim tvarima koje se nalaze u vodi stvara reakciju. Dakle, proces pojave trihalometana započinje od organskih tvari koje su također poznate i pod nazivom prekursori. Oni u vodu najčešće dopijevaju putem određenih prirodnih onečišćenja ili putem otpadnih voda iz industrijskih pogona. Kada dođe do onečišćenja vode najčešće je riječ o huminskim tvarima. U nastavku je slikovito prikazan nastanak trihalometana.



Slika 6 Nastanak trihalometana
Izvor: privatna kolekcija

U korelaciji trihalometana sa haloocetnom kiselinom nastaju indikatorski spojevi koji potencijalno mogu biti štetni za spojeve koji nastaju prilikom kloriranja vode. Obzirom na štetnost koju trihalometani nose, nastoji se maksimalno smanjiti mogućnost zagađenja vode. Ukoliko se promijene uvjeti prilikom procesa obrade vode, nastali nusproizvodi u vodi mogu se smanjiti. Primjerice, kada bi se prekursori u vodi smanjili prije same dezinfekcije te da se ujedno koriste dezinfekcijska sredstva koja stvaraju manje nusproizvoda uz uklanjanje nusproizvoda prije nego li se voda distribuira za daljnju uporabu, znatno bi se smanjila štetnost na ljudsko zdravlje.

Opasnost trihalometana je zabrinjavajuća, a tome svjedoče i istraživanja koja su dokazala da pojedini spojevi postaju toksični ukoliko prelaze zakonski dopuštene vrijednosti. Drugim riječima, takvi spojevi su kancerogeni. Postoji velika potencijalna opasnost od pojave karcinoma debelog crijeva te mjehura. Također, trihalometani mogu utjecati i na rad bubrega, jetre, srca, a stvaraju i veliki negativni učinak na središnji živčani sustav. Dibromklormetan primjerice povećava rizik od pojave raka, a najvećem riziku izložene su trudnice upravo zbog povezanosti utjecaja trihalometana na reproduktivni sustav, zbog čega nerijetko može doći do gubitka ploda, odnosno pobačaja.[6]

1.1.3. Značaj kontroliranja trihalometana u bazenskim vodama

Kontroliranje kvalitete vode u bazenima od visoke je važnosti. Neadekvatno i nekontinuirano održavanje bazenske vode dovodi do niske razine klora i pH vrijednosti što utječe na njenu zdravstvenu ispravnost te također dovodi u pitanje ljudsko zdravlje.

Potencijalne opasnosti koje nastaju temeljem nastanka trihalometana ozbiljan je problem kada je u pitanju ljudsko zdravlje. Kontrola vode koja je namijenjena ljudskoj potrošnji ima veliki značaj, ona mora biti kontinuirana i pod stalnim nadzorom. Postoje određeni kriteriji i zahtjevi koji se moraju ispunjavati da bi se bazenska voda mogla klasificirati kao zdravstveno ispravna. S vremenom, sustav bazenske tehnike formiran je na način da uspješno zadovoljava sve propisane norme i zakone ne bi li se postigla visoka kvaliteta bazenske vode. Pravovremeno prepoznavanje nedostataka i nesukladnosti u procesu održavanja, kao i provođenje preventivnih mjera potencijalno može spriječiti nastanak trihalometana koji uvelike utječu na razvoj štetnih mikroorganizama, narušavaju zdravlje ljudi te onečišćuju okoliš. Postoji niz metoda i tehnika koje se provode korištenjem suvremene opreme, a osim što se smanjuje rizik prethodno navedenih štetnosti, doprinosi se boljem poslovanju bazenskih kupališta, te je fleksibilnost u radu na višoj razini.

1.2. Metode određivanja trihalometana

U svrhu sprječavanja pojave zaraznih bolesti i raznih štetnih utjecaja koji vodu čine zdravstveno neispravnom, potrebno je vršiti analizu vode. Analiza vode služi da bi se utvrdila njena kvaliteta, zdravstvena ispravnost, ali i učinkovitost same dezinfekcije. Određivanje kakvoće vode vrši se u laboratorijima, a nastoje se utvrditi razni kemijski, biološki, fizikalno-kemijski, mikrobiološki, hidromorfološki te ekotoksikološki pokazatelji. Cilj uzorkovanja vode i određivanja njene kvalitete jest dobivanje reprezentativnog uzorka. Drugim riječima, potrebno je utvrditi sva obilježja uzorka vode. Kako bi se to postiglo, nužno je ispuniti određene uvjete, a to su stabilnost uzorka, sigurnost te homogenost populacije. Obzirom da se kvaliteta vode određuje putem analize vode, vrlo je bitno da uzimanje uzorka bude adekvatno, precizno i kvalitetno prikupljeno.

Kada je riječ o metodi određivanja trihalometana, govori se o tehnici pod nazivom kromatografija. To je tehnika pomoću koje se vrši odjeljivanje, identificiranje i kvantitativno određivanje kemijskih sastojaka u vodi. Ti se sastojci nalaze u složenim smjesama te se pomoću

raznih tehnika razdjeljuju, a o tome ovisi vremenski period u kojem ih pokretna faza donosi do nepokretne faze. Pokretna faza podrazumijeva plin, odnosno tekućinu, dok je nepokretna krutina. Kako bi uzorkovanje bilo uspješno, važna je topivost komponenata uzorka u pokretnoj fazi, a ujedno moraju djelovati sa nepokretnom fazom. To znači da moraju zadovoljavati tri uvjeta:[7]

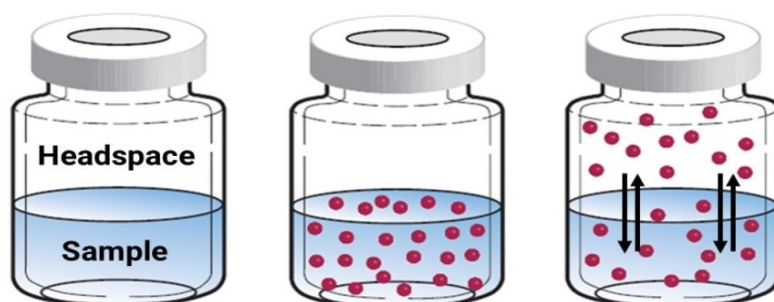
1. Otapanje
2. Apsorpcija
3. Kemijska reakcija

Trihalometani se određuju plinskom kromatografijom sa ECD ili MS detektorom. Mogu se određivati ekstrakcijom tekuće-tekuće sa otapalom i određivanjem pare nad kapljevnom bez ekstrakcije na GC-MS ili GC-ECD te „head space“ tehnikom.

Ekstrakcija tekuće-tekuće uključuje dodavanje organskih otapala u vodeni uzorak kako bi se trihalometani izdvojili iz vode. Uzorak se zatim miješa, a spojevi se odvajaju na temelju različite topljivosti u tekućini.

Metoda određivanja para nad kapljevnom bez ekstrakcije je temeljena na isparavanju hlapljivih komponenata iz tekuće u plinsku fazu. U određenom trenutku se uspostavlja ravnoteža između koncentracije para i koncentracije u tekućine kao što je prikazano na slici 7.

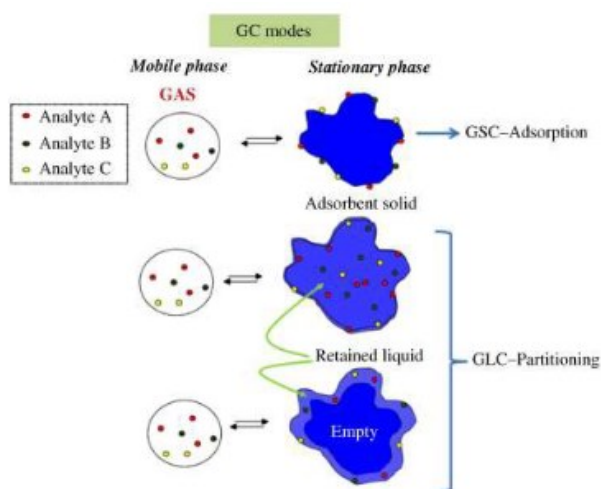
Kod „head space“ tehnike uzorak se uzima iz plinovite faze začepljenih vialki nakon što je uspostavljena ravnoteža plin-tekućina na povišenoj temperaturi. Analiza „head space“ tehnike zahtjeva da spojevi od interesa imaju visoku hlapljivost kao što su trihalometani, dok je ostatak uzorka mnogo manje ili uopće nehlapljiv.[28] Regulirano N.N. 125/13 Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju; Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/17)



Slika 7 Ravnoteža plin-tekućina u vialki
izvor: [Headspace sampling fundamentals, what is headspace | Agilent](#)

1.2.2. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je jedna od metoda kojom se određuju trihalometani u vodi. Definira se kao kromatografija u kojoj je plin pokretna faza, a krutina nepokretna faza. Ukoliko se sagledava sa točke fizikalno-kemijskog fenomena, plinska kromatografija je razdjelna ili apsorpcijska. Proces plinske kromatografije provodi se na način da struja inertnog plina uvodi uzorak u kromatografsku kolonu koja je ispunjena krutom stacioniranom fazom. Kako bi se željena smjesa razdvojila, ona se pri povišenoj temperaturi injektira u struju plina uslijed čega dolazi do ishlapljivanja uzorka. Strujanjem plina smjesa odlazi do kolone kod koje se otapa, odnosno apsorbira na nepokretnu fazu, a zatim iznova isparava u pokretnu. Zadržavanje pojedinih komponenti smjese u koloni nije istog vremenskog perioda, a to je tako jer se hlapljivost i polarnost tih komponenti razlikuju. Rezultat tog procesa je razdvajanje komponenti, a zatim izlazak iz kolone te registracija detektorom. Detektor rezultat bilježi u obliku kromatograma na pisaču. Ukoliko je svaka krivulja prikazana zasebno na kromatogramu, može se reći da je proces odvajanja uspješno proveden. Na idućoj slici prikazana je interakcija nepokretne i pokretne faze tijekom procesa plinske kromatografije.



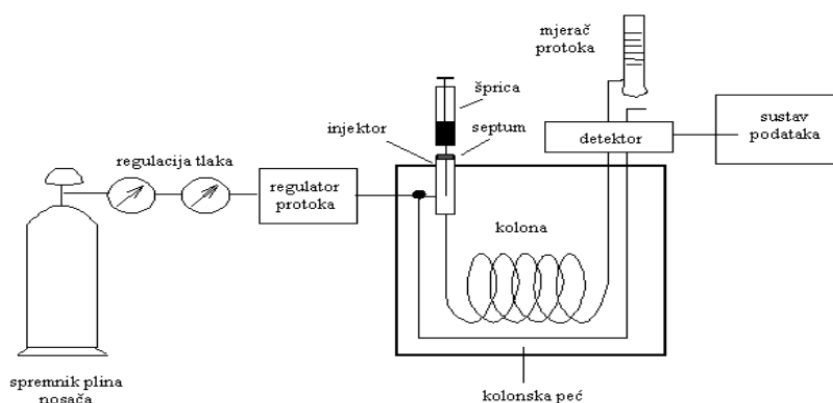
Slika 8 Interakcija pokretne i nepokretne faze tijekom procesa uzorkovanja plinskom kromatografijom
izvor: <https://hrcak.srce.hr/file/381950>

U procesu plinske kromatografije za ulogu plina nosioca upotrebljavaju se oni inertni plinovi koji su klasificirani kao plinovi sa iznimno visokim stupnjem čistoće, a to su:

- vodik
- dušik

- helij (najčešći)

Uz izvor plina, tu je još i sustav koji regulira tlak plina u koloni, a isto tako, i sustav koji mjeri protok, obzirom da protok mora imati konstantu. Brzina protoka uzorka ne smije biti prebrza jer je u tom slučaju vrlo teško postignuti balans između faza što naposljetku dovodi do neuspješnog odvajanja komponenti iz uzorka. Također, protok ne smije biti niti premali jer se u tom slučaju pojavljuje difuzija molekule plinova, kao i uzoraka u svim smjerovima, a to naposljetku dovodi do izlaženja komponenti u intervalu šireg vremenskog trajanja. Ulazni dio sustava za provođenje plinskog kromatografa je injektor, odnosno uređaj za unošenje uzorka. Uzorak se pomoću štrcaljke ubrizgava u injektor, a važno je napomenuti kako injektor mora biti na visokoj temperaturi kako bi se brzo postiglo potpuno isparavanje uzorka. Nadalje, za kvalitetnu obradu uzorka, važno je da je duljina kolone veća, što pospješuje produljenje vremenskog perioda analize te isto tako, poželjno je da promjer bude manji kako bi se postigla što bolja djelotvornost. Na kraju, odnosno na izlazu kolone, nalazi se detektor čija je uloga zabilježavanje prolaska odvojenih komponenti na način da šalje električni signal za svaki prolazak. Dakle, uređaj koji reagira na prisutnost određenog kemijskog ili fizičkog svojstva u plinu nosiocu naziva se detektor. U nastavku slijedi slika na kojoj je prikazan sustav plinske kromatografije.

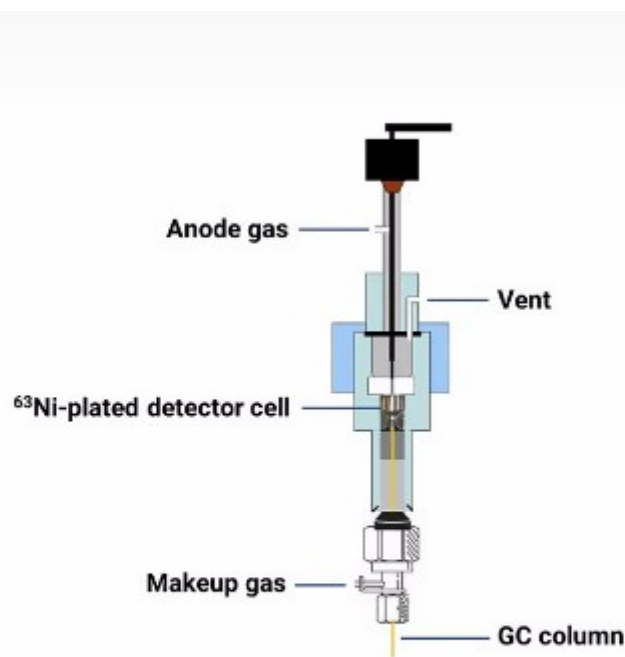


Slika 9 Sustav plinske kromatografije

izvor: <https://repositorij.kemija.unios.hr/en/islandora/object/kemos%3A404/datastream/PDF/view>

Navedenom metodom vrši se analiza isključivo hlapljivih, ne previše polarnih i termički stabilnih spojeva, budući da je ovaj proces najpogodniji za njih. Međutim, valja naglasiti kako određeni broj spojeva ne ispunjava navedene uvjete. Shodno tome, postoji mogućnost da se takve spojeve derivatizira. Nakon derivatizacije spojevi su spremni za analizu metodom plinske kromatografije. Ova se metoda također upotrebljava kako bi se odredili lako hlapljivi

halogenirani ugljikovodici u vodi. Spomenuti lako hlapljivi halogeni ugljikovodici mogu nastati uslijed kloriranja vode, kao posljedica. Kod metode plinske kromatografije koristi se detektor zahvatanja elektrona, odnosno ECD (engl. Electronic Capture Detector) detektor, a rad mu se bazira na atomima koji su elektronegativni te iz beta izvora hvataju elektrone temeljem čega se smanjuje struja. Drugim riječima, ovaj detektor upotrebljava se u svrhu detekcije molekula koje su visoko elektronegativne i imaju funkcionalne skupine kao što su nitril, halogen, karbonil i dr. Na kraju kolone nalaze se 2 elektrode između kojih prolazi plin nosioc. Odmah uz negativnu elektrodu je radioaktivna folija koja emitira beta česticu (Ni^{63}). Ta se čestica sudara čime dolazi do ionizacije plina, a zatim se između spomenutih elektroda stvara konstantna struja. Kada elektronegativne funkcionalne skupine zajedno s organskim molekulama prolaze, zahvaćaju se elektroni čime se smanjuje struja između dvije elektrode. U izlaznom signalu detektora zabilježu se promjena. Taj signal veći je sukladno veličini koncentracije komponente. [17]



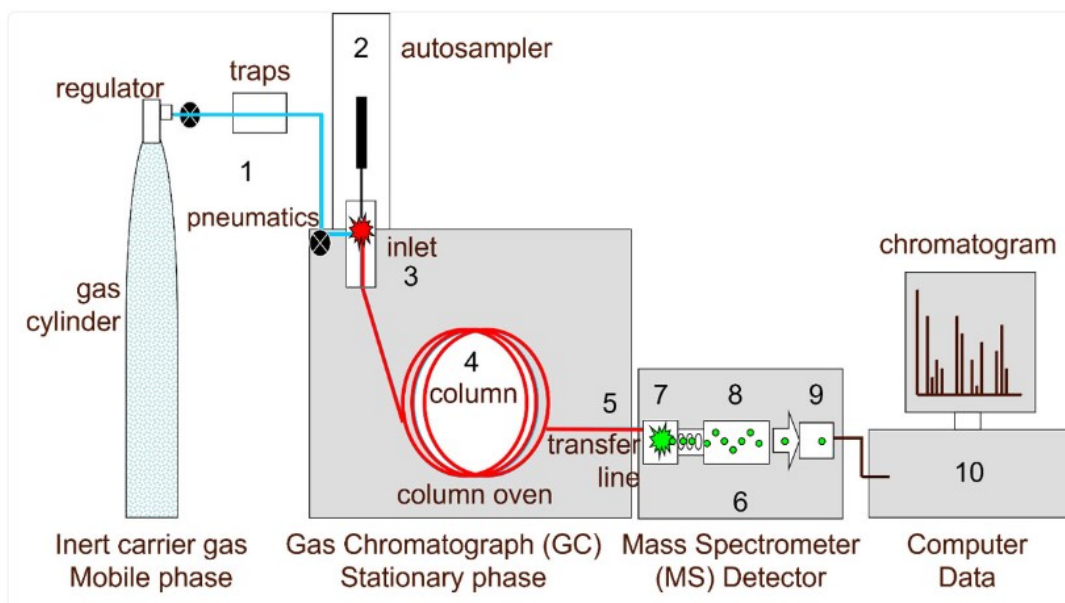
Slika 10 Detektor na bazi zahvata elektrona (ECD)

izvor: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-detectors/micro-eed>

Nadalje, još jedan detektor koji se koristi kod plinske kromatografije je masena spektrometrija. Masena spektrometrija jedna je od kvantitativnih i kvalitativnih analitičkih metoda koje služe za identifikaciju i kvantificiranje raznih analiza. Masena spektrometrija u interakciji sa plinskim i tekućim kromatografima nudi širu analitičku sliku. Ova metoda temelji se na ionizaciji i fragmentaciji molekula uzorka u plinovitoj fazi. Masena spektrometrija tehnika je koja se sve češće upotrebljava u svrhu identifikacije različitih tvari.

Ovom analitičkom tehnikom mjeri se omjer mase i naboja samih čestica. Također, koristi se u svrhu određivanja mase čestica te elementarnih sastava uzoraka ili molekula. Masena spektrometrija sastoji se od ioniziranja kemijskih spojeva za stvaranje nabijenih molekula ili fragmenata molekula i mjerenja njihovih omjera mase i naboja pomoću. Za spoj termostabilnih i lakohlapljivih uzoraka koristi se elektronska ionizacija – EI (engl. Electronic Ionization) .[8]

Elektronska ionizacija najčešće se koristi za relativno male neutralne organske molekule koje jednostavno mogu preći u plinovitu fazu bez da se pritom razgrađuje. Ovom tehnikom provodi se bombardiranje uzoraka i to udarom snopa elektrona pri visini energije od 70eV. Dakle, upotrebljava se niz brzih elektrona kojima se u plinskoj fazi bombardiraju molekule. Pomoću katoda koji je zagrijan na visokoj temperaturi proizvodi se elektronski snop i to uz puštanjem struje kroz isti. Nakon što iz katoda izađu elektroni, oni se ubrzano kreću prema anodi koja je pozitivno nabijena. Kada se varira potencijal katode i anode, ujedno se varira i energija elektrona, što pospješuje fragmentacijsku učinkovitost, a fragmentiranje molekula analita pomoću elektronske ionizacije je vrlo jako. Elektronska ionizacija najčešće se koristi prilikom djelovanja masene spektrometrije i plinske kromatografije.[23] Također, treba napomenuti kako je elektronska ionizacija ograničena samo na one spojeve koji su termički stabilni i dovoljno hlapljivi.[24] Sukladno navedenom, tehnika elektronske ionizacije vrlo često služi za određivanje trihalometana u vodi.



Slika 11 Plinska kromatografija sa MS detektorom (GC-MS)
 izvor: [How two-dimensional gas chromatography works — Oxford Indices](#)

2. CILJ RADA

Cilj rada bio je određenim metodama odrediti koncentraciju trihalometana (THM-a) u uzorcima vode iz bazena. Nakon uzorkovanja uzorci su dostavljeni na Zdravstveno-ekološki odjel Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije (NZZJZ PGŽ) te radi usporedbe uzeta su analitička izvješća određivanja koncentracije ukupnih trihalometana (THM-a) iz slatkih i slanih voda u bazenima.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Pribor i oprema

- Staklene bočice s nepropusnim metalnim čepom (vialke)
- Kliješta za nepropusno (hermetičko) zatvaranje vialki
- Kliješta za otvaranje vialki
- Odmjerne tikvice, 10 mL
- Pipete, 10 mL
- Injekcijske igle, 1 μ L, 10 μ L, 50 μ L, 100 μ L i 500 μ L
- GC-ECD Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom
- GC-MS/MS Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS



Slika 12 GC-MS/MS Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS
izvor:osobna kolekcija



Slika 13 Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom
izvor:osobna kolekcija

3.1.1. Uzimanje uzoraka (uzorkovanje)

Uz pratnju stručnog osoblja uzimali smo uzorke iz 4 različita slatkovodna unutarnja bazena. Uzorci su uzeti prema pravilima od oko 40 cm ispod površine vode. Po svakom bazenu uzet je po jedan uzorak od 10 mL sa plastičnom špricom kojeg smo prebacili u sterilnu bočicu sa nepropusnim čepom (vialka) i zatvorili kliještima za nepropusno zatvaranje vialki. Svaka bočica sa uzorkom bila je naznačena brojem. Uzorci su nakon toga smješteni u prijenosni hladnjak sa drugim uzorcima za ostale analize te odvedeni u Nastavni zavod za javno zdravstvo PGŽ.



Slika 14 Uzimanje uzoraka bazenske vode
izvor: osobna kolekcija



Slika 15 Vialka za uzimanje uzoraka bazenske vode
izvor:osobna kolekcija



Slika 16 Klješta za vialke
izvor:osobna kolekcija



Slika 17 Bočice za uzorke
izvor: osobna kolekcija

3.1.2. Kemikalije

-Metanol, LiChrosolv

-Destilirana voda trećeg stupnja

-Potvrđeni referentni materijal: standardna otopina trihalometana kloroform, dibromklormetan, bromdiklormetan, bromoform, koncentracije 200 µg/L svaki u metanolu

3.1.3. Priprema otopina

U prvom stupnju standard trihalometana razrijedi se na 10 ng/ μ L: odmjerna tikvica od 10 mL napuni se do 2/3 metanolom te se doda 500 μ L standarda injekcijskom iglom od 500 μ L i nadopuni do oznake metanolom. Dobiveno razrjeđenje je stock standard. Na tikvicu se stavi naljepnica s nazivom standarda, koncentracijom, datumom pripreme i potpisom analitičara. Tako pripremljena otopina čuva se u hladnjaku sa zamrzivačem. Radne standardne otopine pripremaju se na način da se u vialke pipetira 10 mL destilirane vode pipetom od 10 mL te se redom dodaje: 0,75 μ L, 1 μ L, 3 μ L, 5 μ L, 8 μ L, 10 μ L, 30 μ L, 50 μ L, 80 μ L i 100 μ L stock standarda. Dobivena razrjeđenja su radni standardi od 0,75 μ g/L, 1 μ g/L, 3 μ g/L, 5 μ g/L, 8 μ g/L, 10 μ g/L, 30 μ g/L, 50 μ g/L, 80 μ g/L i 100 μ g/L iz kojih se određuje baždarna krivulja neposredno nakon pripreme.

3.2. Provedba metode

Metoda se zasniva na „head space“ tehnici koja omogućuje ubacivanje plinovitog uzorka u plinski kromatograf s ECD ili MS detektorom. Prethodna priprema uzorka nije potrebna. Određivanje se odvija tekuće-tekuće sa otapalom i određuje se para nad kapljevnom bez ekstrakcije. Određivanje pare nad kapljevnom bez ekstrakcije se temelji na isparavanju hlapljivih komponenata iz tekućeg stanja u plinovito te se uspostavlja ravnoteža između koncentracije u tekućini i koncentracije para. Određivanje THM-a provodi se prema normi HRN EN ISO 10301:2002 en; Trihalometani iz bazenskih voda se u akreditiranom laboratoriju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko – goranske Županije određuju plinskom

kromatografijom s ECD i sa MS detektorom, to uključuje kloroform, bromdiklormetan, dibromklormetan i bromoform. Odjeljak 3: Statička „head space“ metoda i analiza na plinskom kromatografu.

Tablica 1 Uvjeti metode na GC-ECD i GC-MS za trihalometane

	GC-MS	GC-ECD
Kolona	Thermo scientific TG-624 30x0,25 df=1,40	Thermo scientific TG-624 30X0,25 df=1,40 μm
Injektor		
Temperatura	220 stupnjeva C	280 stupnjeva C
Način ubacivanja u injektor	Splitless, Splittles Time 1,0min, Split flow 10,0 ml/min	Splitless, Splittles Time 1,0 min Split flow 100 ml/min
Protok kroz kolonu	1,5 ml/min	1,0 ml/min
Temperaturni program kolone	C/min C min 0,0 40 1,00 3,0 120 0,00 30,0 190 1,0	C/min C min 0,0 40 1,00 2,0 75 0,00 3,0 120 0,0 30,0 180,0 1,00
Trajanje	32 min	36,5 min
Temp	Ion source 300 Transfer line 240	
Protoci plinova		N ₂ = 30,00 ml/min
Ioni (m/z)	Kloroform = 47,83,85 Bromdiklormetan =47,83,85 Dibromklorometan =127,129,131 Bromoform = 171,173,173	

Volum ubacivanja uzorka	500 μL	500 μL
-------------------------	-------------------	-------------------

3.2.1. Izrada kalibracijskog pravca

Baždarna krivulja radi se prema normi HRN EN ISO 10301:2002 en; Odjeljak 3: Statička „head space“ metoda i analiza na plinskom kromatografu. Za izradu baždarne krivulje THM-a analiziraju se radne standardne otopine u području koncentracije od 0,75 $\mu\text{g/L}$ do 100 $\mu\text{g/L}$. Ovisno o linearnosti odziva detektora izrađuju se jedna ili više baždarnih krivulja unutar ovog koncentracijskog područja. Omjer volumena baždarne otopine i zraka u vialkama konstantan je i isti kao u vialkama s uzorcima. Volumen injektirane plinovite faze je isti prilikom analize baždarnih otopina, uzoraka i slijepa probe. Za provjeru mjesta pripreme baždarnih smjesa provodi se po potrebi analiza iz vialke u kojoj se nalazi zrak, a za slijepu probu, iz vialke napunjene s 10 mL vode. Budući da se radi o lakohlapljivim spojevima, stock standard se čuva u odjeljku za zamrzavanje hladnjaka te se prije pripreme radnih standarda temperira 15 min na sobnoj temperaturi

3.3. Izračunavanje rezultata

Koncentracije svake komponente izračunavaju se koristeći jednadžbu kalibracijske linije za tu komponentu:

$A_{\text{komponente}} = \text{površina komponente iz kromatograma uzorka}$

$a = \text{nagib kalibracijskog pravca}$

$C_{\text{komponente}} = \text{koncentracija komponente}$

b = presjek s ordinatom kada je c=0

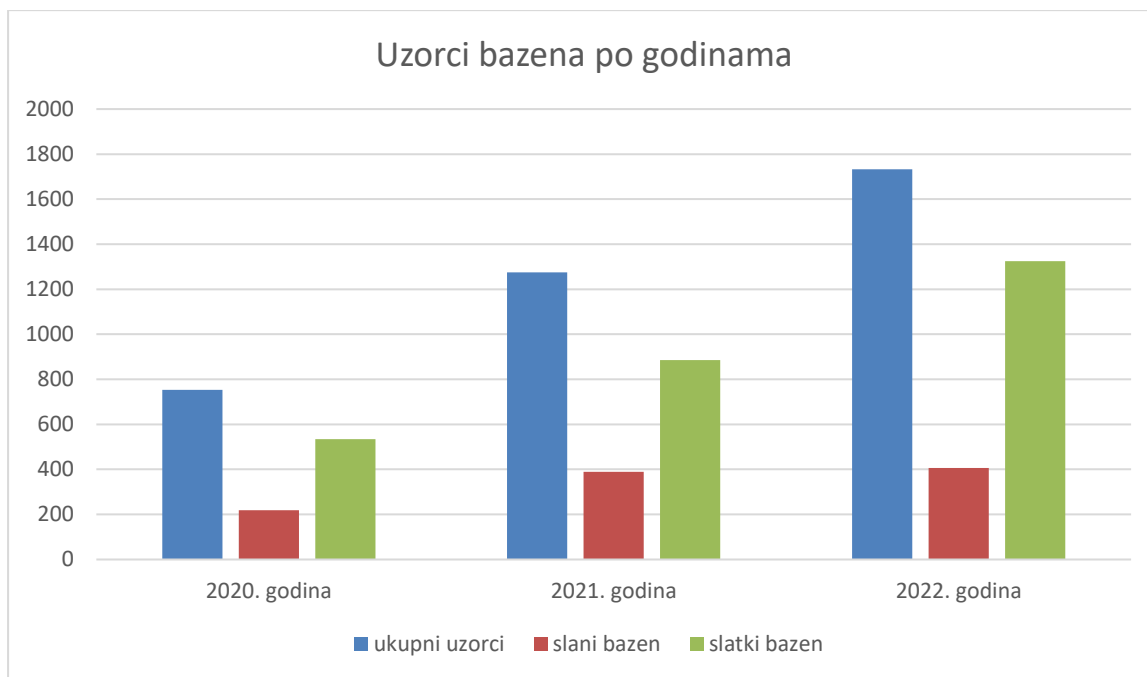
$$A=a \times c+b$$

Rezultati se prikazuju u $\mu\text{g/L}$, na dvije značajne znamenke kako slijedi:

- masena koncentracija $< 1,0 \mu\text{g/L}$, na $0,10 \mu\text{g/L}$
- $1,0$ masena koncentracija $< 10 \mu\text{g/L}$, na $0,1 \mu\text{g/L}$
- masena koncentracija $\geq 10 \mu\text{g/L}$, na $1 \mu\text{g/L}$

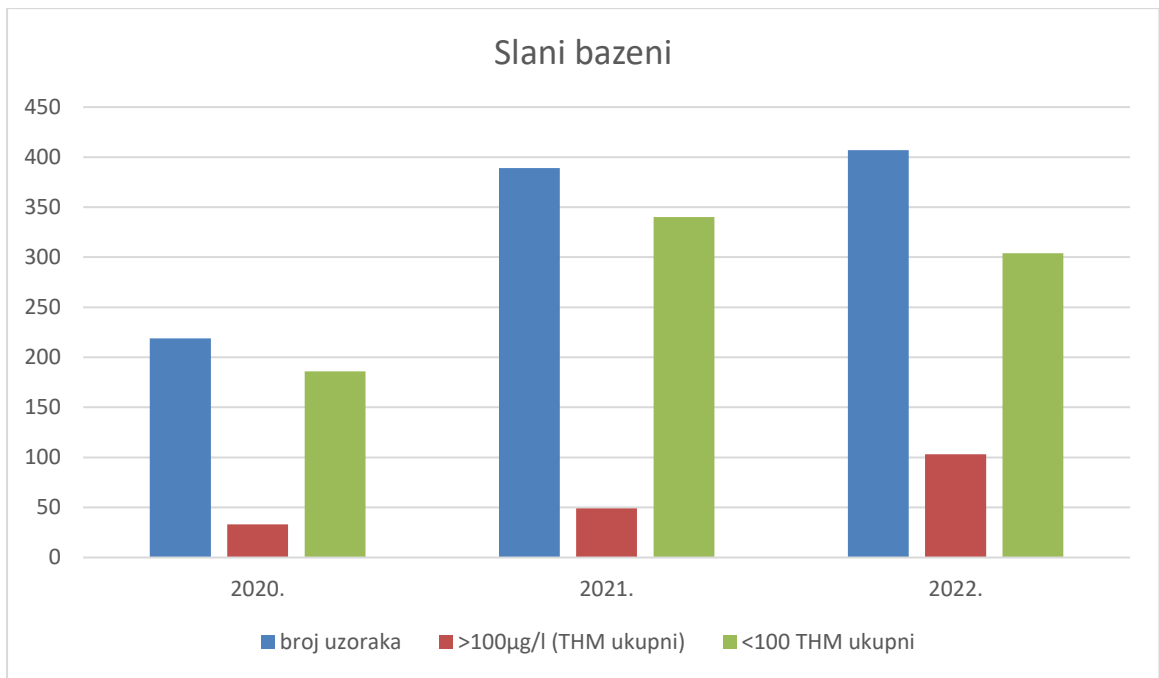
1. REZULTATI

Sa Odjela za zaštitu okoliša i zdravstvenu ekologiju, Odsjek za vode i otpad Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije (NZJZ PGŽ) u svrhu monitoringa 2020., 2021. i 2022. godine dobiveno je ukupno 3.760 (N=3.760) uzoraka slanih i slatkih bazena od kojih se gledao THM (ukupni) $\mu\text{g/l}$. Uzorci su analizirani na području Primorsko – goranske županije. Svi su testirani u akreditiranom laboratoriju koristeći plinsku kromatografiju s ECD i MS detektorima.

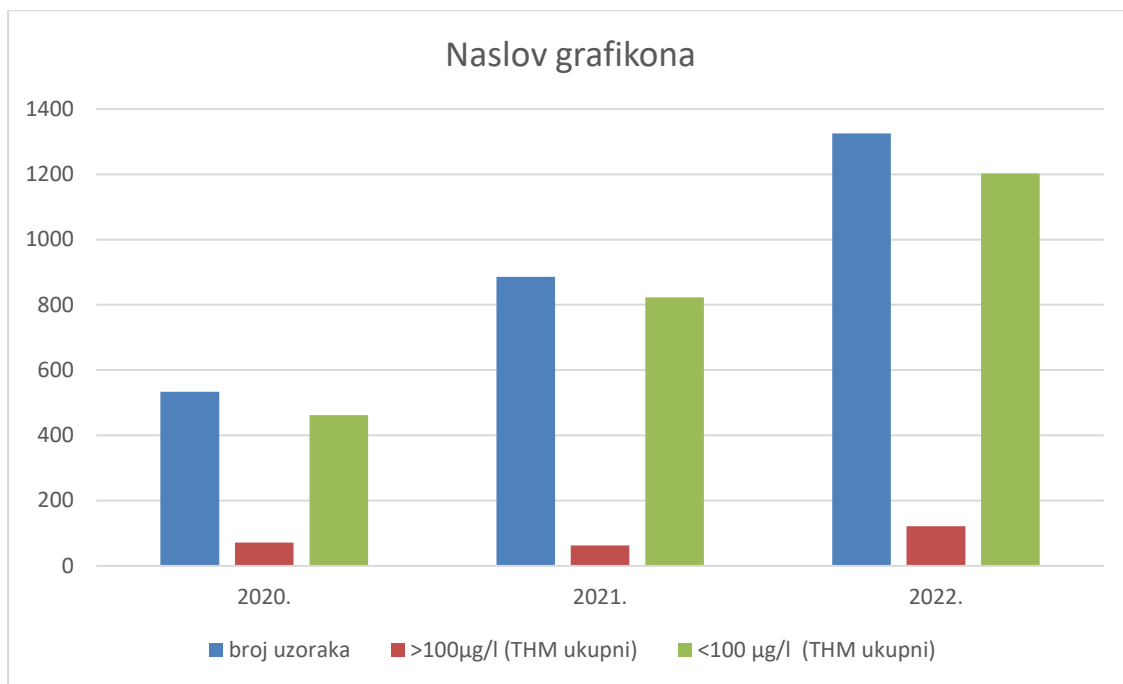


Slika 18 Grafički prikaz broja ukupnih uzoraka, uzoraka slanih i slatkih bazena 2020., 2021. i 2022. godine

2020. godine dobiveno je 753 uzoraka (N=753) od kojih su 534 (N=534) uzorci slatkih bazena, a 219 (N=219) slatkih bazena. Vrijednosti koje prelaze preko 100 µg/l ukupnih trihalometana (TMH ukupni) 2020. (Slika 19.) u slatkim i slanim bazenima čine 13,94% (72 uzorka slatkih bazena (Slika 20.) i 33 uzorka slanih bazena) od čega je maksimalna vrijednost ukupnih trihalometana kod slatkih bazena (Tablica 3.) 308 µg/l izmjerena 25.6.2020, a kod slanih bazena (Tablica 2.) 290 µg/l izmjerena također 25.6.2020. Godine 2021. analizirano je ukupno 1275 uzoraka (N=1275) od kojih je 389 (N=389) iz slanih bazena, a 886 (N=886) iz slatkih bazena. Postotak vrijednosti preko 100 µg/l iznosi 8,78% od čega je 49 uzoraka iz slanih bazena (Slika 19.), a 63 iz slatkih bazena (Slika 20.). Maksimalna vrijednost ukupnih trihalometana (THM ukupni) izmjerena 23.5.2021. u slatkom bazenu (Tablica 3.) iznosi 336 µg/l, a kod slanih bazena maksimalna vrijednost iznosi 250 µg/l izmjerena 7.7.2021. (Tablica 2.). 2022. godine dobiveno je ukupno 1732 uzorka (N=1732) od kojih je 407 izmjereno u slanim bazenima, a 1325 izmjereno u slatkim. Vrijednosti koje prelaze preko 100 µg/l ukupnih trihalometana (THM ukupni) u slatkim i slanim bazenima čine 12,98% od čega je 103 uzorka iz slanih bazena (Slika 19.), a 122 iz slatkih bazena (Slika 20.). Maksimalne vrijednosti iznose 716 µg/l ukupnih trihalometana (THM ukupni) kod slanih bazena (Tablica 2.) i 388 µg/l ukupnih trihalometana (THM ukupni) kod slatkih bazena (Tablica 3.).



Slika 19 Grafički prikaz uzoraka slanih bazena veće i manje vrijednosti od 100 µg/l ukupnih trihalometana (ukupni THM)



Slika 20 Grafički prikaz uzoraka slatkih bazena veće i manje vrijednosti od 100 µg/l ukupnih trihalometana (ukupni THM)

Tablica 2 Prikaz maksimalne vrijednosti ukupnih trihalometana (THM ukupni) u slanim bazenima kroz godine

SLANI BAZEN	>100 µg/l (ukupni THM)	Maksimalna vrijednost (max THM ukupni)	Datum mjerenja
2020. godina	33 uzoraka	290 µg/l	25.06.2020
2021.godina	49 uzoraka	250 µg/l	07.07.2021
2022. godina	103 uzoraka	716 µg/l	19.07.2022

Tablica 3 Prikaz maksimalne vrijednosti ukupnih trihalometana (THM ukupni) u slatkim bazenima kroz godine

SLATKI BAZEN	>100 µg/l (ukupni THM)	Maksimalna vrijednost (max THM ukupni)	Datum mjerenja
2020. godina	72 uzoraka	308 µg/l	25.06.2020
2021.godina	63 uzoraka	336 µg/l	23.05.2021
2022. godina	122 uzoraka	388 µg/l	02.08..2022

4.1. Validacija mjernog postupka

Validacija mjernog postupka odnosi se na proces kojim se provjerava i potvrđuje da određeni postupak mjerenja ispunjava zahtjeve za svoju planiranu svrhu. [25] To uključuje ispitivanje preciznosti, točnosti, ponovljivosti, linearnosti, specifičnosti i drugih ključnih karakteristika koje osiguravaju da mjerni postupak daje pouzdane i ispravne rezultate. Svrha validacije je osigurati da su podaci dobiveni ovim postupkom relevantni i primjenjivi u specifičnom kontekstu te da se na temelju njih mogu donositi informirane odluke. [26]

Tablica 4 Parametri validacije i kriterij prihvatljivosti za kloroform (GC-MS) -Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS i za Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom

Parametar	Kriterij prihvatljivosti
Selektivnost	Retencijsko vrijeme (RT) i karakteristični ioni m/z
Točnost (iskorištenje) - za L kalibraciju (1-10 µg/L) - za H kalibraciju (10-100 µg/L)	75-125% (*) i (**)
Preciznost (ponovljivost) mjerenja standarda -za L kalibraciju -za H kalibraciju Preciznost (ponovljivost) realnog uzorka	RSD ≤ 10 % (*) RSD ≤ 10 % (*) RSD ≤ 15 %(*)
Intermedijarna preciznost	RSD ≤ 10 % (*)
Linearnost	$k \geq 0,95$
Granica detekcije	10% od MDK-a za kloroform (****)
Granica kvantifikacije	30% od MDK za kloroform (***)

(*) Kriterij prihvatljivosti za točnost i preciznost preuzeti iz norme HRN EN ISO 10301:2002

(**) Važeći Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju

(***) Važeći Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda

(****) Uredba o standardu kakvoće voda

Linearnost se određuje za svaki analit u području koncentracija od 0,75 µg/L do 10 µg/L za niže koncentracijsko područje, te od 10 µg/L do 100 µg/L za više koncentracijsko područje. Pripraviti 30 otopina standarda (po tri otopine koncentracije: 0,75; 1; 3; 5; 8; 10; 30; 50; 80 i 100 µg/L Faktor korelacije kloroforma na instrumentu Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS u nižem koncentracijskom području iznosi 0,9996, a u višem koncentracijskom području 0,9992 što je unutar kriterija prihvatljivosti koji iznosi za $k \geq 0,95$. (**Tablica 7.**) (**Tablica 8.**) Faktor korelacije kloroforma na instrumentu Thermo Trace 1300 GC – ECD u nižem koncentracijskom području iznosi 0,9994, a u višem koncentracijskom području 0,9997 što je unutar kriterija prihvatljivosti koji iznosi za $k \geq 0,95$. . (**Tablica 9.**) (**Tablica 10.**)

Ponovljivost mjerenja instrumenata određuje se se na temelju podataka prikupljenih pri mjerenju linearnosti, a točnost (iskorištenje) i preciznost (ponovljivost) mjerenja realnog uzorka izračunava se na uzorku bazenske vode iz redovnog rada: tri različita uzorka bazenske vode uzorkovani su u boce od 0,5L do vrha, te su potom u laboratoriju (u hladnoj komori) pipetirani u deset vialki svaki nakon čega je provedeno završno određivanje (GC analiza). Rezultat ispitivanja ponovljivosti kod kloroforma iznosi 2,4% za niže koncentracijsko područje, a 2,8% za više koncentracijsko područje stoga su rezultati u skladu sa kriterijima prihvatljivosti na uređaju Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS ($RSD \leq 10\%$). (**Tablica 11.**) (**Tablica 12.**) Na instrumentu Thermo Trace 1300 GC – ECD ponovljivost se također izračunava na temelju podataka dobivenih mjerenjem linearnosti, a točnost za bazensku vodu na temelju podataka dobivenih mjerenjem (po četiri puta) uzoraka za interkalibraciju BIPEA 42-1837 i BIPEA 39-3737, swimming pool water. Rezultat za BIPEA 42-1837 iznosi 3,2%, a za BIPEA 39-3737 2,3% što je unutar kriterija prihvatljivosti ($RSD \leq 10\%$). Rezultati točnosti koji kod Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS iznose 101,7% za niže koncentracijsko stanje i 86,3% za više koncentracijsko stanje 86,3% u skladu su kriterijima prihvatljivosti (75-125%). Što je također slučaj kod Thermo Trace 1300 GC – ECD gdje je rezultat 88,8% kod BIPEA 42-1837 i 89,2% kod BIPEA 39-3737. Rezultat je unutar kriterija prihvatljivosti. (75-125%) (**Tablica 13.**) (**Tablica 14.**)

Intermedijarna preciznost se računa iz podataka dobivenih iz tri različita eksperimenta u kojima su po šest puta ponovljena mjerenja koncentracije radnog standarda do 10 µg/L. Rezultat za kloroform iznosi 1,4% što spada u kriterije prihvatljivosti na instrumentu Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS. (**Tablica 15.**) Rezultat kod Thermo Trace 1300 GC – ECD iznosi 5,1% što je unutar kriterija prihvatljivosti. (**Tablica 16.**)

Selektivnost se izražava putem retencijskih vremena i/ili karakterističnih iona (m/z) pojedinih sastojaka u smjesi. Kod instrumenta Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS selektivnost se izražava preko oboje (**Tablica 17.**), a kod Thermo Trace 1300 GC – ECD samo preko retencijskog vremena. Redoslijed pojedinih sastojaka prikazan je u certifikatu referentne standardne smjese, a karakteristični ioni za pojedine analite preuzeti su iz literature.

Granica detekcije i kvantifikacije za svaki pojedini sastojak se računa preko jednadžbe:

$$LD = \frac{3.3 \cdot \sigma}{S}$$

Granica kvantifikacije za svaki pojedini sastojak se računa preko jednadžbe:

$$QL = \frac{10 \cdot \sigma}{S}$$

gdje je σ standardna devijacija točaka na y osi, a S predstavlja prosječnu vrijednost nagiba kalibracijskih linija koje su nacrtane tako da svaka uključuje samo jednu točku za svaku razinu koncentracije i ne prolaze kroz ishodište. To vrijedi i za plinsku kromatografiju sa MS i ECD detektorom. Iz određenih rezultata validacije, možemo zaključiti da je metoda za određivanje kloroforma zadovoljila postavljene zahtjeve i da je prikladna za svrhu namijene. Rezultati mjerenja granice detekcije i kvantifikacije za GC-MS prikazan je u tablici 18., a kod GC-ECD u tablici 19.

Tablica 5 Rezultati validacija metoda za kloroform na instrumentu Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

Parametar	Rezultat	Kriterij prihvatljivosti
Selektivnost	7,94	Retencijsko vrijeme (RT)
	Q1 (target ion) = 83,0 Q2 (confirming ion) = 85,0 Q3 (confirming ion) = 47,0	Karakteristični m/z (literatura)
Točnost (iskorištenje)	101,7 % za L kalibraciju	75-125%
	86,3 % za H kalibraciju	
Preciznost (ponovljivost)	MAX RSD = 2,4 % za L kalib.	RSD ≤ 10 %
	MAX RSD = 2,8 % za H kalib.	
Preciznost (ponovljivost) realnog uzorka	21/4252 RSD = 3,0 %	RSD ≤ 15 %
	21/4266 RSD = 1,2 %	
	21/4277 RSD = 5,2 %	
	22-0675 RSD = 4,0 %	
Intermedijarna preciznost	RSD = 1,4 %	RSD ≤ 10 %
Linearnost	k = 0,9996 za L kalib.	K ≥ 0,95
	k = 0,9992 za H kalib.	
Granica detekcije	0,10 µg/L	≤ 0,25 µg/L
Granica kvantifikacije	0,29 µg/L 0,75 µg/L	≤ 0,75 µg/L

Tablica 6 Rezultati validacija metoda za kloroform na instrumentu Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom

Parametar	Rezultat	Kriterij prihvatljivosti
Selektivnost	13,6	RT
Točnost (iskorištenje)	111,5% BIPEA 42-1837	75-125%
	89,2% BIPEA 39-3737	
Preciznost (ponovljivost)	MAX RSD = 3,1 % za L kalib.	RSD ≤ 10 %
	MAX RSD = 3,4 % za H kalib.	
Preciznost (ponovljivost) realnog uzorka	BIPEA 42-1837 RSD = 3,2 %	RSD ≤ 15 %
	BIPEA 39-3737 RSD = 2,3 %	
	BIPEA 42-1837 RSD = 3,2 %	
	BIPEA 39-3737 RSD = 2,3 %	
Intermedijarna preciznost	RSD = 5,1 %	RSD ≤ 10 %
Linearnost	k = 0,9994 za L kalib.	K ≥ 0,95
	k = 0,9997 za H kalib.	
Granica detekcije	0,07 µg/L	≤ 0,25 µg/L
Granica kvantifikacije	0,22 µg/L 0,75 µg/L	≤ 0,75 µg/L

Tablica 7 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)

	0,75 µg/L	1 µg/L	3 µg/L	5 µg/L	8 µg/L	10 µg/L
Kloroform	0,7667	1,0244	3,0622	4,8518	7,8949	9,9090
	0,7589	1,0220	3,0459	4,9632	8,0595	9,9550
	0,7580	1,0596	2,9776	5,0930	7,9848	10,0637
Faktor korelacije	0,9996					
Jednadžba pravca	$A = 2,469 \cdot 10^6 \cdot c$					

Tablica 8 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform- Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

	10 µg/L	30 µg/L	50µg/L	80 µg/L	100µg/L
Kloroform	9,7220	30,5071	50,1974	80,8988	98,8357
	9,7763	30,9948	49,8762	80,7274	101,1407
	9,9045	30,1761	47,6772	80,8108	98,7549
Faktor korelacije	0,9992				
Jednadžba pravca	$A = 2,093 \cdot 10^6 \cdot c + 4,117 \cdot 10$				

Tablica 9 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform - Thermo Trace 1300 GC – ECD – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)

	0,75 µg/L	1 µg/L	3 µg/L	5 µg/L	8 µg/L	10 µg/L
Kloroform	0,7209	0,9754	3,0932	5,0932	7,9948	9,9107
	0,7559	1,0066	3,2170	4,9023	7,9171	9,9454
	0,7598	0,9734	3,0271	4,9863	8,0860	9,9013
Faktor korelacije	0,9994					
Jednadžba pravca	$A = 0,2183 \cdot c + 0,0772$					

Tablica 10 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform- Thermo Trace 1300 GC – ECD – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

	10 µg/L	30 µg/L	50µg/L	80 µg/L	100µg/L
Kloroform	10,5342	29,7670	49,0808	80,0114	101,0606
	10,1945	29,4127	49,8149	80,0255	100,9271
	9,8494	29,3231	49,3764	80,0381	100,5843
Faktor korelacije	0,9997				
Jednadžba pravca	$A = 0,1956 \cdot c + 0,3044$				

Tablica 11 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform su ostvareni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda 6 različitih koncentracija, – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)

	0,75µg/L	1 µg/L	3 µg/L	5 µg/L	8 µg/L	10 µg/L
Kloroform	0,7667	1,0244	3,0622	4,8518	7,8949	9,9090
	0,7589	1,0220	3,0459	4,9632	8,0595	9,9550
	0,7580	1,0596	2,9776	5,0930	7,9848	10,0637
Sr.vrij.	0,761	1,035	3,029	4,969	7,980	9,976
Točnost, %	101,5	103,5	101,0	99,4	99,7	99,8
SD	0,005	0,021	0,045	0,121	0,082	0,079
RSD, %	0,6	2,0	1,5	2,4	1,0	0,8
Sr. RSD, %	1,3					
Sr.točnost, %	100					

Tablica 12 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform su ostvareni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda 5 različitih koncentracija – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

	10 µg/L	30 µg/L	50 µg/L	80 µg/L	100 µg/L
Kloroform	9,7220	30,5071	50,1974	80,8988	98,8357
	9,7763	30,9948	49,8762	80,7274	101,1407
	9,9045	30,1761	47,6772	80,8108	98,7549
Sr.vrij.	9,801	30,559	49,250	80,812	99,577
Točnost, %	98,0	101,9	98,5	101,0	99,6
SD	0,094	0,412	1,372	0,086	1,355
RSD, %	1,0	1,3	2,8	0,1	1,4
Sr. RSD, %	1,3				
Sr. točnost, %	99,8				

Tablica 13 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform ostvareni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda 6 različitih koncentracija – Thermo Trace 1300 GC – ECD – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)

	0,75µg/L	1 µg/L	3 µg/L	5 µg/L	8 µg/L	10 µg/L
Kloroform	0,7209	0,9754	3,0932	5,0932	7,9948	9,9107
	0,7559	1,0066	3,2170	4,9023	7,9171	9,9454
	0,7598	0,9734	3,0271	4,9863	8,0860	9,9013
Sr.vrij.	0,7455	0,9851	3,1124	4,9939	7,9993	9,9191
Točnost, %	99,4	98,5	103,7	99,9	100,0	99,2
SD	0,021	0,019	0,096	0,096	0,085	0,023
RSD, %	2,9	1,9	3,1	1,9	1,1	0,2
Sr. RSD, %	1,8					
Sr.točnost, %	100					

Tablica 14 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform dobiveni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda pet različitih koncentracija – Thermo Trace 1300 GC – ECD – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)

	10 µg/L	30 µg/L	50 µg/L	80 µg/L	100 µg/L
Kloroform	10,5342	29,7670	49,0808	80,0114	101,0606
	10,1945	29,4127	49,8149	80,0255	100,9271
	9,8494	29,3231	49,3764	80,0381	100,5843
Sr.vrij.	10,1927	29,5009	49,4240	80,0250	100,8573
Točnost, %	101,9	98,3	98,8	100	100,9
SD	0,342	0,235	0,369	0,013	0,246
RSD, %	3,4	0,8	0,7	0,02	0,2
Sr. RSD, %	1,0				
Sr. točnost, %	100				

Tablica 15 Rezultati određivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponavljanjem mjerenja (analitičar 1 – tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 10 $\mu\text{g/L}$ – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

Ekperiment	Dodana konc., $\mu\text{g/L}$	Izmjerena konc., $\mu\text{g/L}$	Srednja vrijednost, $\mu\text{g/L}$	s_k	s_p	RSD, %	
1	10	9,847	9,91	0,079	0,140	1,41	
	10	9,893					
	10	10,001					
2	10	10,086	10,11	0,091		0,140	1,38
	10	10,027					
	10	10,038					
	10	10,112					
	10	10,280					
	10	10,093					
3	10	9,635	10,03	0,210	0,140	1,39	
	10	10,051					
	10	10,013					
	10	10,086					
	10	10,261					
	10	10,114					

Sr. RSD,% 1,4

s_k – standardno odstupanje

s_p – skupno (pooled) standardno odstupanje

Tablica 16 Rezultati ispitivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponavljanjem mjerenja (analitičar 1 – tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 10 µg/L – Thermo Trace 1300 GC – ECD

Ekperiment	Dodana konc., µg/L	Izmjerena konc., µg/L	Srednja vrijednost, µg/L	S _k	S _p	RSD, %
1	5 5 5	5,0932 4,9023 4,9863	4,99	0,096	0,239	4,78
2	5 5 5 5 5 5	5,3261 5,1886 5,3761 5,7069 5,4808 5,2155	5,38	0,192		4,44
3	5 5 5 5 5 5	3,8169 3,7994 4,0018 4,6995 4,1388 3,7703	4,04	0,354		1,39

Sr. RSD,% 5,1

Tablica 17 Retencijska vremena kloroforma i karakteristični m/z – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

	RT (min)	Q1 (target ion)	Q2(confirming ion)	Q2(confirming ion)
Kloroform	7,94	83,0	85,0	47,0

Tablica 18 Rezultati određivanja granica detekcije i kvantifikacije za kloroform – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

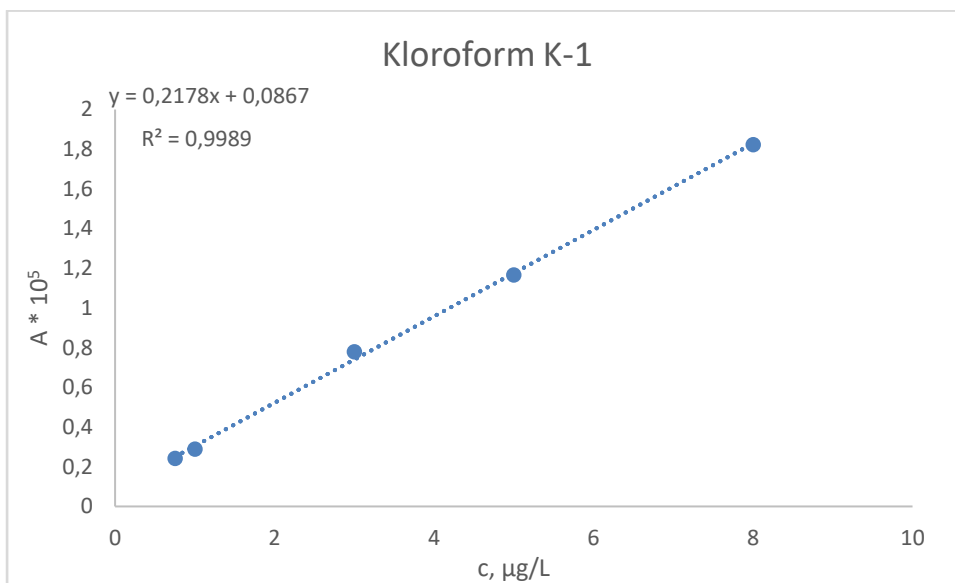
Mjerenje	Nagib pravca (a)	Odsječak na y-osi (b)
K1	2404952,25	296111,06
K2	2430560,64	244955,17
K3	2436550,58	444683,47
K4	2416476,81	342644,02
K5	2438237,26	285884,58
K6	2417349,39	357221,11
	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
	2424021,2	69811,7
LD	0,10	
Sx QL	0,29	

Tablica 19 Rezultati određivanja granica detekcije i kvantifikacije za kloroform – Thermo Trace 1300 GC – ECD

Mjerenje	Nagib pravca (a)	Odsječak na y-osi (b)
K1	0,2172	0,0838
K2	0,2154	0,0905
K3	0,2178	0,0789
K4	0,2162	0,0840
K5	0,2175	0,0797
K6	0,2166	0,0895
	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
	0,2168	0,0048
LD	0,07	
Sx QL	0,22	

Tablica 20 Kalibracija kloroforma od 1 µg/L do 10 µg/L (K1) Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

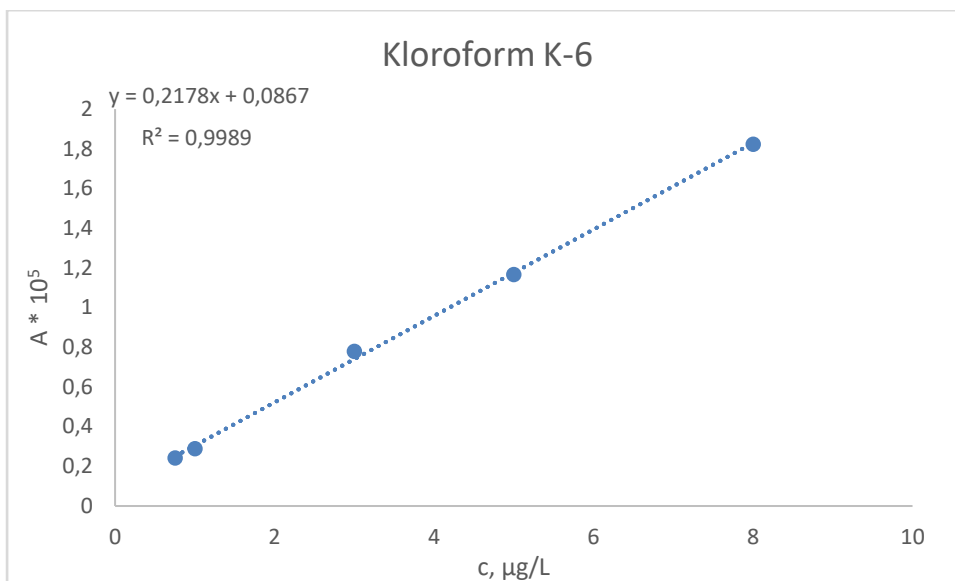
c, µg/L	1	3	5	8	10
A	2730114	7703099	12015533	19495890	24469630



Slika 21 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 1 µg/L do 10 µg/L (K1) na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

Tablica 21 Kalibracija kloroforma od 1 µg/L do 10 µg/L (K6) Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

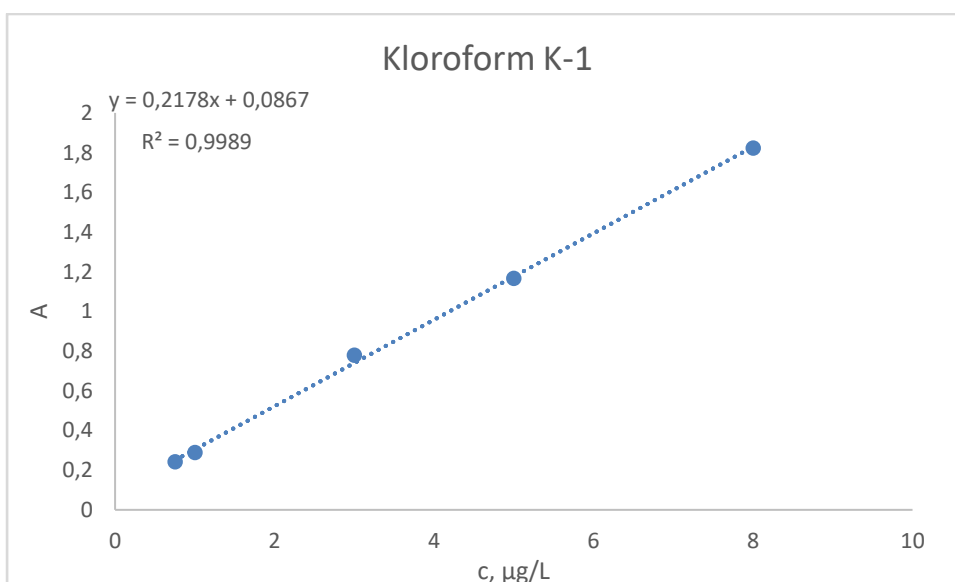
c, µg/L	1	3	5	8	10
A	2770493	7703099	12256376	19854941	24469630



Slika 22 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 1 µg/L do 10 µg/L (K6) na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

Tablica 22 Kalibracija kloroforma od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K1) Thermo Trace 1300 GC – ECD

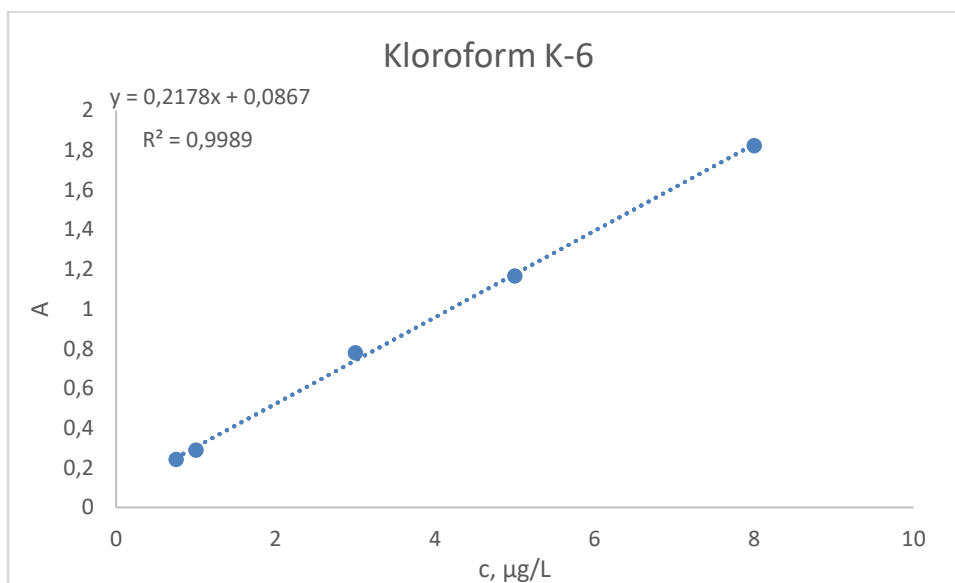
c, µg/L	0,75	1	3	5	8	10
A	0,235	0,289	0,752	1,189	1,823	2,242



Slika 23 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K1) na Thermo Trace 1300 GC – ECD

Tablica 23 Kalibracija kloroforma od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K6) Thermo Trace 1300 GC – ECD

c, µg/L	0,75	1	3	5	8	10
A	0,242	0,289	0,779	1,166	1,823	2,249



Slika 24 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K6) na Thermo Trace 1300 GC – ECD

Tablica 24 Potvrđivanje izračunatih granica kvantifikacije na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

	Kloroform
Granica detekcije	0,10
Granica kvantifikacije	0,29
Mjerena koncentracija	0,75
1	0,779
2	0,795
3	0,788
4	0,828
5	0,818
6	0,827
sr.vrijednost	0,806
st.devijacija	0,021
Točnost, %	107,4
RSD, %	2,63

Tablica 25 Granica kvantifikacije kloroforma s obzirom na izračunati RSD šest ponovljenih mjerenja na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS

	Kloroform
Granica Kvantifikacije	0,75

Tablica 26 Potvrđivanje izračunatih granica kvantifikacije na Thermo Trace 1300 GC – ECD

	Kloroform
Granica detekcije	0,07
Granica kvantifikacije	0,22
Mjerena koncentracija	0,75
1	0,7209
2	0,7559
3	0,7598
4	0,7669
5	0,7292
6	0,7926
sr.vrijednost	0,754
st.devijacija	0,026
Točnost, %	100,6
RSD, %	3,46

Tablica 27 Granica kvantifikacije kloroforma s obzirom na izračunati RSD šest ponovljenih mjerenja na Thermo Trace 1300 GC – ECD

	Kloroform
Granica Kvantifikacije	0,75

4.2. Mjerna nesigurnost rezultata ispitivanja

Mjerna nesigurnost je pojam koji se odnosi na varijaciju u rezultatima mjerenja i odražava nivo točnosti i pouzdanosti tih rezultata. Ova nesigurnost proizlazi iz različitih izvora grešaka, uključujući tehničke karakteristike mjernih uređaja, vanjske uvjete, metodu koja se koristi za mjerenje te potencijalne ljudske greške. Smanjenje mjerne nesigurnosti je ključno za osiguranje da mjerenje bude što preciznije. [27] Iz certifikata i umjernica uzeti su podaci te izvor nesigurnosti uključuje čistoću standarda kao i odmjerne tikvice i pipete. Podaci dobiveni metodom validacije smatraju se također izvorom nesigurnosti, kao i dugoročno praćenje rezultata ispitivanja i rezultati uzorkovanja. Ponovljivost mjerenja instrumenta na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS za više kalibracijsko područje (10 – 100 µg/L) ponovljeno je tri puta za radne standarde THM koncentracija 10, 30, 50, 80 i 100 µg/L. (**Tablica 28.**) Doprinos mjernoj nesigurnosti uslijed ponovljivosti mjerenja instrumenta je izražen za koncentraciju kloroforma prisutnu u uzorku bazenske vode. Doprinos mjernoj nesigurnosti uslijed ponovljivosti mjerenja instrumenta je izražen za koncentraciju kloroforma u uzorku za interkalibraciju. Za niže kalibracijsko područje je po tri puta ponovljeno mjerenje radnih standardnih otopina THM-a koncentracija 0,75;1;3;5;8 i 10 µg/L. (**Tablica 29.**) Na instrumentu Thermo Trace 1300 GC – ECD ponovljivost mjerenja za više kalibracijsko područje (10 – 100 µg/L) ponovljeno je tri puta za radne standarde THM koncentracija 10, 30, 50, 80 i 100 µg/L. (**Tablica 31.**) Također, mjerenje je po tri puta ponovljeno za radne standarde otopina THM-a koncentracija 0,75;1;3;5;8 i 10 µg/L. (**Tablica 30.**) Na grafičkom prikazu za izvore mjerne nesigurnosti za kloroform uviđamo da uzorkovanje, iskorištenje i čistoća standarda ponajviše utječu na mjernu nesigurnost kod oba instrumenta. Thermo Trace 1300 GC – ECD i Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS (**Slika 25.**) Tablični prikaz izvora mjera nesigurnosti za oba instrumenta prikazan je u Tablici 32.

Tablica 28 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za više kalibracijsko područje kloroforma na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

Dodana koncentracija, µg/L	10	30	50	80	100
Izmjerena koncentracija, µg/L	9,7220	30,5071	50,1974	80,8988	98,8357
	9,7763	30,9948	49,8762	80,7274	101,1407
	9,9045	30,1761	47,6772	80,8108	98,7549
Sr. vrijednost	9,801	30,559	49,250	80,812	99,577
St. odstupanje	0,094	0,412	1,372	0,086	1,355
RSD, %	1,0	1,3	2,8	0,1	1,4
Pooled st. odstupanje, u_{pmi}	0,883				
Cu	29,9				
$u_{pmi,r}$	0,0295				

Tablica 29 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za niže kalibracijsko područje kloroforma Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS

Dodana koncentracija, µg/L	0,75	1	3	5	8	10
Izmjerena koncentracija, µg/L	0,7667 0,7589 0,7580	1,0244 1,0220 1,0596	3,0622 3,0459 2,9776	4,8518 4,9632 5,0930	7,8949 8,0595 7,9848	9,9090 9,9550 10,0637
Sr. vrijednost	0,761	1,035	3,029	4,969	7,980	9,976
St. odstupanje	0,005	0,021	0,045	0,121	0,082	0,079
RSD, %	0,6	2,0	1,5	2,4	1,0	0,8
Pooled st. odstupanje, U_{pmi}	0,071					
Cu	5,8					
U_{pmi,r}	0,0122					

Tablica 30 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za niže kalibracijsko područje kloroforma na Thermo Trace 1300 GC – ECD

Dodana koncentracija, $\mu\text{g/L}$	0,75	1	3	5	8	10
Izmjerena koncentracija, $\mu\text{g/L}$	0,7209 0,7559 0,7598	0,9754 1,0066 0,9734	3,0932 3,2170 3,0271	5,0932 4,9023 4,9863	7,9948 7,9171 8,0860	9,9107 9,9454 9,9013
Sr. vrijednost	0,7455	0,9851	3,1124	4,9939	7,9993	9,9191
St. odstupanje	0,021	0,019	0,096	0,096	0,085	0,023
RSD, %	2,9	1,9	3,1	1,9	1,1	0,2
Pooled st. odstupanje, U_{pmi}	0,067					
Cu	9,8					
$U_{pmi,r}$	0,0068					

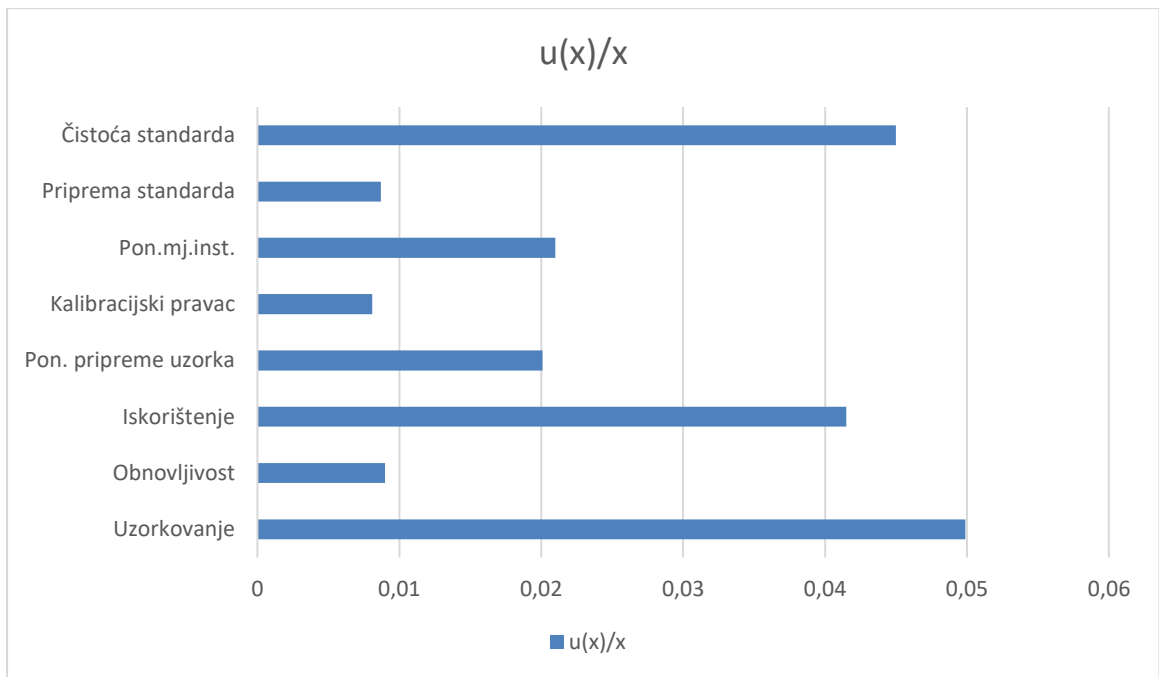
Tablica 31 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za više kalibracijsko područje kloroforma na Thermo Trace 1300 GC – ECD

Dodana koncentracija, $\mu\text{g/L}$	10	30	50	80	100
Izmjerena koncentracija, $\mu\text{g/L}$	10,5342	29,7670	49,0808	80,0114	101,0606
	10,1945	29,4127	49,8149	80,0255	100,9271
	9,8494	29,3231	49,3764	80,0381	100,5843
Sr. vrijednost	10,1927	29,5009	49,4240	80,0250	100,8573
St. odstupanje	0,342	0,235	0,369	0,013	0,246
RSD, %	3,4	0,8	0,7	0,02	0,2
Pooled st. odstupanje, u_{pmi}	0,272				
C_u	100				
$u_{\text{pmi},r}$	0,0027				

Mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti za kloroform je:

$$u_{\text{pon.}} = \frac{\text{pooled_st.odstupanje}}{\sqrt{\text{br. mjerjenja_real. uzorka}}} = \frac{0,071}{\sqrt{1}} = 0,071 \mu\text{g} / \text{L}$$

$$u_{\text{pon.,r}} = \frac{u_{\text{pon.}}}{c_{\text{real. uz.}}} = \frac{0,071 \mu\text{g} / \text{L}}{5,8 \mu\text{g} / \text{L}} = 0,0122$$



Slika 25 Grafički prikaz izvora mjera nesigurnosti kod kloroforma za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS i Thermo Trace 1300 GC – ECD

Tablica 32 Tablični prikaz izvora mjera nesigurnosti kod kloroforma za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS i Thermo Trace 1300 GC – ECD

Izvor mjerne nesigurnosti	Vrijednost, x	Standardna nesigurnost, u(x)	Relativna standardna nesigurnost, u(x)/x	Kvadrirana relativna standardna nesigurnost (u(x)/x) ²
Čistoća standarda	200 µg/mL	9,0 µg/mL	4,5*10 ⁻²	2,0*10 ⁻³
Volumen standarda	10 mL	8,6*10 ⁻²	8,6*10 ⁻³	7,4*10 ⁻⁵
Ponovljivost mjerenja instrumenta	5,8 µg/L	0,071	1,2*10 ⁻²	1,5*10 ⁻⁴
Kalibracijski pravac	5,8 µg/L	0,043	7,4*10 ⁻³	5,5*10 ⁻⁵
Ponovljivost pripreme uzorka	5,8 µg/L	0,113	0,0197	3,9*10 ⁻⁴
Iskorištenje	5,8 µg/L	0,259	0,0447	2,0*10 ⁻³
Dugoročna ponovljivost (obnovljivost)	10 µg/L	0,075	7,5*10 ⁻³	5,6*10 ⁻⁵
Uzorkovanje	17,3 µg/L	0,837	0,0485	2,4*10 ⁻³

Za izračun sastavljene mjerne nesigurnosti kloroforma uzima se sljedeća formula:

$$u = \sqrt{\sum_i \left[\frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2}$$

$$u = \sqrt{u_{\check{c},r}^2 + u_{prs,r}^2 + u_{pmi.,r}^2 + u_{c_0}^2 + u_{ppu,r}^2 + u_{i,r}^2 + u_{ob}^2 + u_{uz.,r}^2}$$

$$u = \sqrt{(4,5 \cdot 10^{-2})^2 + (8,6 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0122^2 + (7,4 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0197^2 + 0,0447^2 + (7,5 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0485^2} = 0,084$$

$u_{\check{c},r}$ = mjerna nesigurnost za čistoću standarda

$u_{prs,r}$ = mjerna nesigurnost pripreme (volumena) radnih standardnih otopina

$u_{pps,r}$ = mjerna nesigurnost uslijed ponovljivosti pripreme standarda

$u_{ppu,r}$ = mjerna nesigurnost pri ponovljivosti pripreme

$u_{i,rk}$ = nesigurnost iskorištenja

u_{co} = nesigurnost kalibracijskog pravca

Proširena mjerna nesigurnost:

$$U = k \cdot u$$

$$U = 2 \cdot 0,084 = 0,168$$

Za prevođenje proširene mjerne nesigurnosti u mjerne jedinice, množi se proširena mjerna nesigurnost s rezultatom mjerenja.

$$5,8 \mu\text{g/L} \cdot 0,168 = 0,98 \mu\text{g/L}$$

Rezultat se iskazuje: (5,8 +/- 0,98) $\mu\text{g CHCl}_3/\text{L}$ uz obuhvatni faktor $k=2$ uzevši u obzir i mjernu nesigurnost uzorkovanja.

Rezultat se iskazuje: (5,8 +/- 0,80) $\mu\text{g CHCl}_3/\text{L}$ uz obuhvatni faktor $k=2$ bez mjerne nesigurnost uzorkovanja.

4.3. Međulaboratorijsko usporedno ispitivanje (interkalibracija)

Međulaboratorijsko usporedno ispitivanje izvodi se u svrhu internog provjeravanja kvalitete u radu laboratorija. Ovim ispitivanjima procjenjuje se nivo sposobnosti raznih laboratorija te se utvrđuje "idealna vrijednost" za određeno mjerenje. Laboratoriji akreditirani

prema normama EN ISO/IEC 17025:2000 i EN ISO/IEC 9001:2000 obavezni su sudjelovati u međulaboratorijskim usporedbama kako bi osigurali sljedivost svojih rezultata mjerenja.

Interkalibracija, uz validaciju metoda, predstavlja ključni uvjet za akreditaciju laboratorija ili dobivanje ovlaštenja od Ministarstva zdravstva za provođenje analiza u svrhu revizijskog monitoringa, kao i od Ministarstva zaštite okoliša i energetike za Hrvatske vode. Ako laboratorij postigne z-score koji je u skladu sa već definiranim kriterijima prihvatljivosti, stječe akreditaciju za analizu trihalometana u bazenskim vodama.

Ovaj postupak osigurava da laboratoriji održavaju visoke standarde preciznosti i pouzdanosti svojih mjerenja, što je od iznimne važnosti za zaštitu ljudskog zdravlja i okoliša.

Z-score se može izračunati prema:

$$z = \frac{(x - x_a)}{\sigma}$$

x – rezultat pojedinog laboratorija

x_a – poznata, referencijska vrijednost analita

σ – standardno odstupanje rezultata testa

Kriteriji prihvatljivosti se može odrediti s obzirom na dobiveni rezultat z-score-a:

≤ |2| – osposobljenost laboratorija je zadovoljavajuća

< |2-3| – osposobljenost laboratorija je upitna

≥ |3| – osposobljenost laboratorija je neprihvatljiva

Tablica 33 Prikaz prave i predane vrijednosti, te z – skor u svrhu interkalibracije

BIPEA interkalibracije	Godina interkalibracije	Instrument	Matriks	THM	Predana vrijednost	Prava vrijednost	z-score	Isk.
39-3737	2023.	Thermo GC-ECD	Bazen	Kloroform	35.3	37.6	-0.24	94.0
42-1837	2023.	Thermo GC-ECD	Bazen	Kloroform	32.1	34.3	-0.26	93.5
41-3737	2024.	Thermo GC-ECD	Bazen	Kloroform	23.7	21.9	0.33	108.4
44-1837	2024.	Thermo GC-ECD	Bazen	Kloroform	17.2	15.5	0.44	111.1
36-3737	2022.	Thermo GC-MS	Bazen	Kloroform	29.5	35.1	-0.64	84.0
39-1837	2022.	Thermo GC-MS	Bazen	Kloroform	33.3	38.6	-0.55	86.3

5. RASPRAVA

Trihalometani (THM) su nusprodukti dezinfekcije koji nastaju kada dezinfekcijska sredstva poput klora reagiraju sa organskim tvarima koje unese čovjek. S obzirom na potencijalne štetne učinke na ljudsko zdravlje, uključujući kancerogenost, teratogenost i negativne učinke na reproduktivni sustav, njihova prisutnost u bazenskim vodama predstavlja značajan problem za javno zdravlje. U ovom radu istraženi su nivoi trihalometana u uzorcima slatkih i slanih bazenskih voda koristeći dvije analitičke tehnike: plinsku kromatografiju spregnutu sa masenom spektrometrijom (GC-MS) i plinsku kromatografiju s detektorom na bazi zahvata elektrona (GC-ECD). Obje metode pokazale su se vrlo učinkovitima za detekciju i kvantifikaciju trihalometana u bazenskim vodama. GC-MS metoda pruža visoku osjetljivost i selektivnost, kao i sposobnost identifikacije nepoznatih spojeva putem masenih spektara. Ova metoda je korisna za diferencijaciju različitih izomera trihalometana, što je važno za točno praćenje njihove prisutnosti i koncentracije. Iako je GC-MS pouzdan u smislu kvalitativne analize. Metoda može biti skuplja i zahtijeva sofisticiraniji pristup u smislu rada i održavanju uređaja, kao i stručnu obuku operatera. GC-ECD metoda je poznata po svojoj visokoj

osjetljivosti prema spojevima koji sadrže halogene elemente, što je čini idealnom za detekciju trihalometana. GC-ECD je općenito ekonomičnija i jednostavnija za korištenje u usporedbi sa GC-MS metodom, ali može imati nižu selektivnost, što može rezultirati mogućim interferencijama s drugim halogeniranim spojevima prisutnim u uzorcima. U validaciji obje metode, GC-MS i GC-ECD, provedeni su eksperimenti koji obuhvaćaju ispitivanje linearnosti, preciznosti, točnosti, granice detekcije, granice kvantifikacije, te robusnosti i ponovljivosti. Rezultati su pokazali visoku korelaciju između izmjerenih koncentracije i nominalnih vrijednosti, s R^2 blizu 1, što ukazuje na dobru linearnost obje metode. Mjerenje nesigurnosti pokazalo je da obje metode imaju prihvatljive razine nesigurnosti za rutinsku analizu trihalometana u bazenskim vodama. Oba instrumenta su se pokazala adekvatnima za upotrebu u svrhu monitoringa kvalitete bazenske vode, uzimajući u obzir propise i smjernice za maksimalne dopuštene koncentracije trihalometana. Rezultati ovog istraživanja imaju važne implikacije za javno zdravlje i sigurnost bazenskih voda. Primjena GC-MS i GC-ECD metoda omogućava učinkovito praćenje razina trihalometana, te pruža potrebne informacije za donošenje odluka o upravljanju bazenskom vodom. S obzirom na veći broj korisnika bazena, posebno u javnim objektima osiguravanje kvalitete vode kroz redovan monitoring trihalometana može značajno smanjiti potencijalne rizike po zdravlje.

5. ZAKLJUČAK

Uzorkovanjem slatkih i slanih bazenskih voda u razdoblju od 3 godine (2020.,2021.2022.) ukupno je dobiveno 3,760 uzoraka ukupnih trihalometana. Možemo zaključiti sljedeće:

- 2745 uzoraka analizirano je iz slatkih bazena (73,1%), a 1015 uzoraka iz slanih bazena (26,9%)
- Ukupno 257 uzoraka slatkih bazena bilo je preko vrijednosti od 100 µg/l, a slanih 215 uzoraka
- Maksimalne vrijednosti ukupnih trihalometana izmjerene su u ljetnim mjesecima točnije 19.7.2022 s rezultatom od 716 µg/l ukupnih trihalometana u

slanoj vodi i 388 $\mu\text{g/l}$ ukupnih trihalometana 2.8.2022. u slatkoj vodi, što nije neuobičajeno zbog puno većeg broja kupaća

Provjerom validacije, mjerne nesigurnosti i interkalibracije na uređajima Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS i Thermo Trace 1300 GC – ECD možemo zaključiti sljedeće:

- Rezultati validacije su pokazali visoku korelaciju između izmjerenih i nominalnih vrijednosti
- Mjerenje nesigurnosti pokazalo je da obje metode imaju prihvatljive razine nesigurnosti za rutinsku analizu trihalometana iz bazenskih voda
- Interkalibracijom se potvrdilo da su oba instrumenta usporediva u svojim mjerenjima trihalometana, što potvrđuje njihovu pouzdanost i dosljednost

7. LITERATURA

- [1] Bilajac L. (2005): Održavanje kvalitete vode u bazenima za šport I rekreacije, NZZJZ Primorsko-goranske županije, Ispostava Opatija
- [2] Pravilnik o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda, NN 107/12, 88/14
- [3] Magistron: Ispitivanje rada uređaja Siemens Jetpack. Dostupno na: https://magistron.hr/ispitivanje_rada_uredjaja_siemens_jetpak_magistron.pdf (pristupljeno 22.02.2024.)
- [4] Perez-Pavon, J-L., Herrero-Martin, S., Pinto, C.G., Cordero, B.M. (2008): Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica chimica acta* 629, 6-23
- [5] W. H. Organization, *Disinfectants and disinfectant by-products*, Geneva, 2000, pp. 1-2.
- [6] K. L. Zazouli MA (2017): Removal of precursors and disinfection byproducts (DBPs) by membrane filtration from water; a review, « *Journal of Environmental Health Science and Engineering*
- [7] Kromatografija. Dostupno na: http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/vje%C5%BEba%201..pdf (pristupljeno 19.02.2024.)
- [8] Mass Spectrometry Introduction. Dostupno na: <https://www.chem.pitt.edu/facilities/mass-spectrometry/mass-spectrometry-introduction> (pristupljeno 26.02.2024.)
- [9] Dokument. Dostupno na: <https://dokumen.tips/documents/masena-spektrometrija-565dbf4e5898e.html?page=1> (pristupljeno 29.02.2024.)
- [10] Morris, R. (2015): Spectrophotometry. *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, 2.1.1–2.1.30
- [11] Germer, T. A., Zwinkels, J. C., Tsai, B. K. (2014). Theoretical Concepts in Spectrophotometric Measurements. *Spectrophotometry - Accurate Measurement of Optical Properties of Materials*, 11–66.
- [12] Atkins, P. W., Clugston, M. J. (1989): *Načela fizikalne kemije*. Školska knjiga, Zagreb
- [13] Sabo, N. (2021): Primjena spektrofotometrije u učenju Biologije i ostalih predmeta prirodoslovnog područja. *Odjel za biologiju. Sveučilište u Osijeku. Osijek*, 7, 60-82
- [14] Lema, A., Aljinovic, E. M., Lozano, M.E. (2002): Using a Homemade Spectrophotometer in Teaching Biosciences. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 30, 106–10.

- [15] Osnove o boji, 3. dio. str. 35. Dostupno na: http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI%203.dio.pdf (pristupljeno 02.03.2024.)
- [16] Physics. Dostupno na: <https://www.physics.uoguelph.ca/~garrettp/teaching/PHY-1070/lecture-21.pdf> (pristupljeno 01.03.2024.)
- [17] Kobis. GC injektori i detektori. Dostupno na: <https://www.kobis.hr/prodajni-program/kromatografija/plinska-kromatografija/gc-injectors/> (pristupljeno 29.04.2024.)
- [18] D. M. M. B. i. s. Puntarić, (2012): Zdravstvena ekologija, Zagreb: Medicinska naklada
- [19] Asaj A. (2000): Dezinfekcija, Zagreb, Medicinska naklada
- [20] Mishra B.K., Gupta S.K., Sinha A. (2014): Human health risk analysis from disinfection by-products (DBPs) in drinking and bathing water of some Indian cities. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12, 73-83.
- [21] Alkasir, R.S., Ornatska, M., Andreescu, S. (2012): Colorimetric Paper Bioassay for the Detection of Phenolic Compounds, Anal. Chem., 84, 9729-9737
- [22] Đorđević, J., Macej, O. (1982): Atomska apsorpcijska spektrofotometrija i njena primjena u određivanju mineralnog mlijeka. Zemun: Poljoprivredni fakultet.
- [23] J. H. Gross (2017): Mass spectrometry: a textbook, 3rd ed. Springer International Publishing AG, Cham, str. 8-31.; 151-277.; 539-68.
- [24] E. de Hoffmann, V. Stroobant (2007): Mass spectrometry: principles and applications, 3rd ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, str. 15-170.; 189-95
- [25] BIMP- „International Vocabulary of Metrology (VIM) – pristupljeno 16.8.2024
- [26] „Method Validation and Measurement Uncertainty“- Biochemia Medica (2010.)
- [27] Taylor, J.R (1997). An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements. University Science Books
- [28] Agilent – Headspace Samplin Fundamentals, dostupno na: [Headspace sampling fundamentals, what is headspace | Agilent](#)

8. POPIS SLIKA

Slika 1. Na-hipoklorit za dezinfekciju bazenske vode	11
Slika 2 Flocculant	12
Slika 3. Uređaj za doziranje sumporne kiseline	12
Slika 4 Sustav provođenja za bazen	13
Slika 5 Spojevi iz grupe trihalometana.....	14
Slika 6 Nastanak trihalometana	16
Slika 7 Ravnoteža plin-tekućina u vialki	18
Slika 8 Interakcija pokretne i nepokretne faze tijekom procesa uzorkovanja plinskom kromatografijom .	19
Slika 9 Sustav plinske kromatografije	20
Slika 10 Detektor na bazi zahvata elektrona (ECD).....	21
Slika 11 Plinska kromatografija sa MS detektorom (GC-MS).....	23
Slika 12 GC-MS/MS Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS.....	24
Slika 13 Plinski kromatograf Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom	25
Slika 14 Uzimanje uzoraka bazenske vode	26
Slika 15 Vialka za uzimanje uzoraka bazenske vode	27
Slika 16 Klješta za vialke	27
Slika 17 Bočice za uzorke	28
Slika 18 Grafički prikaz broja ukupnih uzoraka, uzoraka slanih i slatkih bazena 2020., 2021. i 2022. godine	33
Slika 19 Grafički prikaz uzoraka slanih bazena veće i manje vrijednosti od 100 µg/l ukupnih trihalometana (ukupni THM).....	34
Slika 20 Grafički prikaz uzoraka slatkih bazena veće i manje vrijednosti od 100 µg/l ukupnih trihalometana (ukupni THM).....	35
Slika 21 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 1 µg/L do 10 µg/L (K1) na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS.....	48
Slika 22 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 1 µg/L do 10 µg/L (K6) na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS.....	49
Slika 23 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K1) na Thermo Trace 1300 GC – ECD	49
Slika 24 Grafički prikaz kalibracije za kloroform od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K6) na Thermo Trace 1300 GC – ECD	50
Slika 25 Grafički prikaz izvora mjera nesigurnosti kod kloroforma za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS i Thermo Trace 1300 GC – ECD	58

8. POPIS TABLICA

Tablica 1 Uvjeti metode na GC-ECD i GC-MS za trihalometane.....	30
Tablica 2 Prikaz maksimalne vrijednosti ukupnih trihalometana (THM ukupni) u slanim bazenima kroz godine.....	35
Tablica 3 Prikaz maksimalne vrijednosti ukupnih trihalometana (THM ukupni) u slatkim bazenima kroz godine.....	35
Tablica 4 Parametri validacije i kriterij prihvatljivosti za kloroform (GC-MS) -Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS i za Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom	36
Tablica 5 Rezultati validacija metoda za kloroform na instrumentu Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS.....	39
Tablica 6 Rezultati validacija metoda za kloroform na instrumentu Thermo Trace 1300 GC s ECD detektorom.....	40
Tablica 7 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform - Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)	40
Tablica 8 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform- Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)	41
Tablica 9 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform - Thermo Trace 1300 GC – ECD – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)	41
Tablica 10 Rezultati ispitivanja linearnosti za kloroform- Thermo Trace 1300 GC – ECD – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)	42
Tablica 11 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform su ostvareni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda 6 različitih koncentracija,– Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L).....	42
Tablica 12 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform kloroform su ostvareni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda 5 različitih koncentracija– Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L).....	43
Tablica 13 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform ostvareni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda 6 različitih koncentracija – Thermo Trace 1300 GC – ECD – niže koncentracijsko područje (0,75-10 µg/L)	43
Tablica 14 Rezultati ispitivanja točnosti i ponovljivosti metode za kloroform dobiveni ponovljenim mjerenjem (tri puta) radnih standarda pet različitih koncentracija – Thermo Trace 1300 GC – ECD – više koncentracijsko područje (10-100 µg/L)	44
Tablica 15 Rezultati određivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponovljanjem mjerenja (analitičar 1 – tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 10 µg/L – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS	45
Tablica 16 Rezultati ispitivanja intermedijarne preciznosti mjerenja dobiveni ponovljanjem mjerenja (analitičar 1 – tri puta; analitičar 2 – šest puta i analitičar 3 – šest puta) radnog standarda koncentracije 10 µg/L – Thermo Trace 1300 GC – ECD.....	46
Tablica 17 Retencijska vremena kloroforma i karakteristični m/z – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS	46
Tablica 18 Rezultati određivanja granica detekcije i kvantifikacije za kloroform – Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS	47

Tablica 19 Rezultati određivanja granica detekcije i kvantifikacije za kloroform – Thermo Trace 1300 GC – ECD	47
Tablica 20 Kalibracija kloroforma od 1 µg/L do 10 µg/L (K1) Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS	48
Tablica 21 Kalibracija kloroforma od 1 µg/L do 10 µg/L (K6) Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS	48
Tablica 22 Kalibracija kloroforma od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K1) Thermo Trace 1300 GC – ECD	49
Tablica 23 Kalibracija kloroforma od 0,75 µg/L do 10 µg/L (K6) Thermo Trace 1300 GC – ECD	50
Tablica 24 Potvrđivanje izračunatih granica kvantifikacije na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS.....	51
Tablica 25 Granica kvantifikacije kloroforma s obzirom na izračunati RSD šest ponovljenih mjerenja na Thermo Trace 1300 GC + ISQ MS	51
Tablica 26 Potvrđivanje izračunatih granica kvantifikacije na Thermo Trace 1300 GC – ECD.....	52
Tablica 27 Granica kvantifikacije kloroforma s obzirom na izračunati RSD šest ponovljenih mjerenja na Thermo Trace 1300 GC – ECD	52
Tablica 28 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za više kalibracijsko područje kloroforma na instrumentu Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS	54
Tablica 29 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za niže kalibracijsko područje kloroforma Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS.....	55
Tablica 30 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za niže kalibracijsko područje kloroforma na Thermo Trace 1300 GC – ECD	56
Tablica 31 Izračun srednje vrijednosti i stupnja odstupanja za više kalibracijsko područje kloroforma na Thermo Trace 1300 GC – ECD	57
Tablica 32 Tablični prikaz izvora mjera nesigurnosti kod kloroforma za instrument Thermo Trace 1300 Gc + ISQ MS i Thermo Trace 1300 GC – ECD	59
Tablica 33 Prikaz prave i predane vrijednosti, te z – skor u svrhu interkalibracije.....	62

9. PRILOZI

ŽIVOTOPIS

Zovem se Anđela Jelšik, rođena sam 14. listopada 1998. godine u Zagrebu. Osnovnu i srednju školu završila sam u Samoboru. Pohađala sam opću gimnaziju Antun Gustav Matoš. Nakon srednje škole upisala sam Zdravstveno Veleučilište u Zagrebu preddiplomski studij Sanitarno inženjerstvo te nakon toga Diplomski studij Sanitarno inženjerstvo na Medicinskom fakultetu u Rijeci. Od svoje 6 godine trenirala sam plivanje intenzivno, a nakon upisa na fakultet rekreativno. Dok sam studirala u Zagrebu paralelno sam radila na više studenskih poslova u trgovinama, na sajmovima te sam dugi period radila na testiranju COVID-19 u domu zdravlja Zagreb – istok. Nakon toga sam radila na administraciji za cijepljenje protiv koronavirusa u dvorani Novi Jelkovec i isto tako kad sam upisala diplomski studij u Rijeci sam radila u administraciji za cijepljenje u dvorani Zamet i u NZZJZ PGŽ.