

ПРОЦЕНА МЕРНЕ НЕСИГУРНОСТИ  
ПРИЛИКОМ ОДРЕЂИВАЊА САДРЖАЈА ТЕШКИХ МЕТАЛА  
У УЗОРЦИМА ЛЕТЕЋЕГ ПЕПЕЛА

ASSESSMENT OF MEASUREMENT UNCERTAINTY  
WHEN DETERMINING HEAVY METAL CONTENT IN FLY ASH SAMPLES

Душан Трајковић\*<sup>1,2</sup>, Александра Перић Грујић<sup>1</sup>, Драгана Живојиновић<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Београд

<sup>2</sup>Универзитет у Београду, Факултет организационих наука, Београд

*Метрологија представља науку о мерењу, али и основни елемент инфраструктуре квалитета. Њена основна улога је да обезбеди одговарајућу тачност, прецизност и поузданост мерења. Мерење је активност која се спроводи од давнина, а резултати овог процеса у великој мери могу утицати на квалитет живота. Менделејев је говорио да наука почиње тамо где започну мерења, међутим свако мерење подразумева и одговарајућу мерну несигурност. Овај проблем препознат је од стране међународне организације за стандардизацију (ISO) и међународне електротехничке комисије (IEC) приликом развоја и доношења стандарда SRPS ISO/IEC 17025:2017, који се користи за акредитацију лабораторија. Процена мерне несигурности обезбеђује повећано поверење у добијене резултате, посебно приликом поређења добијених вредности са законском регулативом. У оквиру овог рада приказан је процес одређивања комбиноване мерне несигурности ( $u$ ), као и проширене мерне несигурности ( $U$ ), приликом испитивања садржаја тешких метала присутних у узорцима летећег пепела, методом „одоздо на горе“. Идентификација процеса при којима може настати мерна несигурност одређена је применом алата квалитета, дијаграма тока и дијаграма узрок-последица. Резултати добијени у овом раду показали су да процес калибрације највећим делом утиче на мерну несигурност, као и да је мерна несигурност приликом одређивања никла највећа, док је најмања приликом одређивања кадмијума.*

**Кључне речи:** ISO/IEC 17025:2017; мерење; мерна несигурност; дијаграм тока, дијаграм узрок-последица

*Metrology is a science dealing with measurement but also a basic constituent of quality infrastructure. Its main role is to ensure the appropriate accuracy, precision and reliability of measurement. Measurement is an activity that has been carried out since ancient times, and the results of this process may impact the quality of life to a large extent. According to Mendeleev, science begins where measurements begin. However, each measurement is loaded with corresponding measurement uncertainty. This problem is recognized by the international standardization organization (ISO), as well as by the International Electrotechnical Commission (IEC) in adopting the SRPS ISO/IEC*

\* Corresponding author: [dtrajkovic@tmf.bg.ac.rs](mailto:dtrajkovic@tmf.bg.ac.rs)  
<https://orcid.org/0009-0007-7830-0192>

Александра Перић-Грујић: <https://orcid.org/0000-0002-2593-4796>  
Драгана Живојиновић: <https://orcid.org/0000-0002-7862-3246>

*17025:2017 standard, which is used for accreditation of testing laboratories. The assessment of measurement uncertainty ensures an increased confidence in the obtained results, especially when comparing the obtained values with legal regulations. This paper presents the process of determining combined uncertainty ( $u$ ), as well as extended uncertainty ( $U$ ) when examining the amount of heavy metals present in fly ash samples, using the bottom-up method. The identification of the processes in which measurement uncertainty arises has been determined using quality tools: flowcharts and cause-effect diagrams. The results obtained in this work showed that the calibration process mostly affects the measurement uncertainty. Moreover, the measurement uncertainty is highest when determining nickel, while it is lowest when determining cadmium.*

**Key words:** ISO/IEC 17025:2017; measurement; measurement uncertainty; cause-effect diagram; flowchart

## 1. Увод

У последњих пола века, тачније од 1987. године, када је издат први стандард ISO 9000 од стране Међународне Организације за Стандардизацију (енгл. *International standardization organization* - ISO), дошло је до интензивног развоја менаџмента квалитета, а са њим и инфраструктуре квалитета [1]. Инфраструктура квалитета се у литератури дефинише као скуп државних и/или привредних организација, уређених одговарајућом регулативом, чије се делатности односе на израду и доношење стандарда и издавање доказа о усаглашености са њима у сврху побољшавања подобности производа/услуга, процеса и система за њихову предвиђену намену, спречавање препрека у трговини и олакшавање технолошке сарадње [2]. Као један од основних разлога за развој националне инфраструктуре квалитета наводи се остваривање циљева попут: заштите потрошача и осталих заинтересованих страна, унапређење и обезбеђивање квалитета различитих индустријских производа, као и усклађивање са законском регулативом Европске Уније [3]. У оквиру националне инфраструктуре квалитета у Републици Србији, најзначајније институције су: Институт за стандардизацију Србије (ИСС), Дирекција за мере и драгоцене метале (ДМДМ) и Акредитационо тело Србије (АТС).

Југословенско Акредитационо тело основано је 1998. године, услед распада државе, неколико пута мењало је име, а од 2010. године носи назив Акредитационо тело Србије (АТС). Ово тело врши процес акредитације, која се дефинише као признање треће стране да тело (особа) испуњава специфициране захтеве и да је компетентно да обавља одређене послове оцењивања усаглашености [2,4]. АТС послује у три правца: врши акредитацију сертификационих тела, сертификаује кандидате за оцењиваче и акредитује курсеве који су део захтева сертификације оцењивача [5]. Када говоримо о акредитацији сертификационих тела, АТС врши оцењивање усаглашености лабораторија за испитивање, по стандарду SRPS ISO/IEC 17025:2017 „Општи захтеви за компетентност лабораторија за испитивање и лабораторија за еталонирање“. Овај стандард састоји се од 8. тачака и 2. прилога.

У оквиру тачке 7. „Захтеви за процесе“, налазе се основни захтеви који се примењују приликом процеса лабораторијског испитивања, попут избора, верификације и валидације методе, узорковања, руковања предметима испитивања или еталонирања, обезбеђивања валидности резултата и извештавања о резултатима испитивања. У оквиру овог рада посебно ће бити речи о подтачки стандарда 7.6 вредновање мерне несигурности [6].

Како се резултати без процене мерне несигурности не могу сматрати потпуним и валидним, стандард SRPS ISO/IEC 17025:2017 обавезује лабораторије да идентификују све доприносе мерној несигурности који су од значаја, независно из ког процеса потичу (еталонирање,

мерење, узорковање). Међутим, у оквиру стандарда није наглашено на који начин ће се вредновати овај параметар. Како мерна несигурност може настати и изван лабораторије, у оквиру тачке 6.5 „метролошка следљивост“, захтева се и непрекидни ланац следљивости еталонирања, који у оквиру својих резултата обухвата и мерну несигурност [6,7].

## 2. Мерна несигурност

### 2.1. О мерној несигурности

Мерна несигурност дефинише се као позитиван број, придружен резултатима мерења, који карактерише расипање вредности величине приписаних мерној величини, заснован на коришћеним информацијама [8]. Могу се идентификовати два приступа у идентификацији укупне мерне несигурности, приступ „одоздо на горе“ (енгл. *bottom-up*), који се заснива на идентификацији свих процеса у којима мерна несигурност може настати, за чим следи одговарајућа математичка обрада и приступ „одозго на доле“ (енгл. *top-down*), који се заснива на шемама испитивања оспособљености различитих лабораторија [9]. Мерна несигурност се може класификовати на стандардну мерну несигурност (мерну несигурност типа А), која представља стандардну девијацију поновљених мерења и проширену мерну несигурност (мерна несигурност типа Б), која представља стандардну мерну несигурност помножену са одговарајућим фактором који се се одређује искуствено, у зависности од нивоа поузданости са којим се жели исказати резултат [9, 10].

Основни кораци приликом одређивања мерне несигурности су:

1. Одређивање параметара чија се мерна несигурност процењује
2. Идентификација извора несигурности
3. Квантитативно изражавање компоненти несигурности
4. Израчунавање стандардне мерне несигурности
5. Израчунавање проширене мерне несигурности

Услед све већег индустријског развоја, потреба за енергијом стално расте, а самим тим и количина произведеног отпада који може негативно утицати на животну средину. Велики број истраживања широм света посвећен је овој проблематици, а у оквиру овог рада, који је део истраживања везаног за валоризацију летећег пепела као отпада из термоелектрана, вршена је процена мерне несигурности приликом одређивања концентрација тешких метала (mg/kg) у узорцима летећег пепела из термоелектране Никола Тесла у Обреновцу.

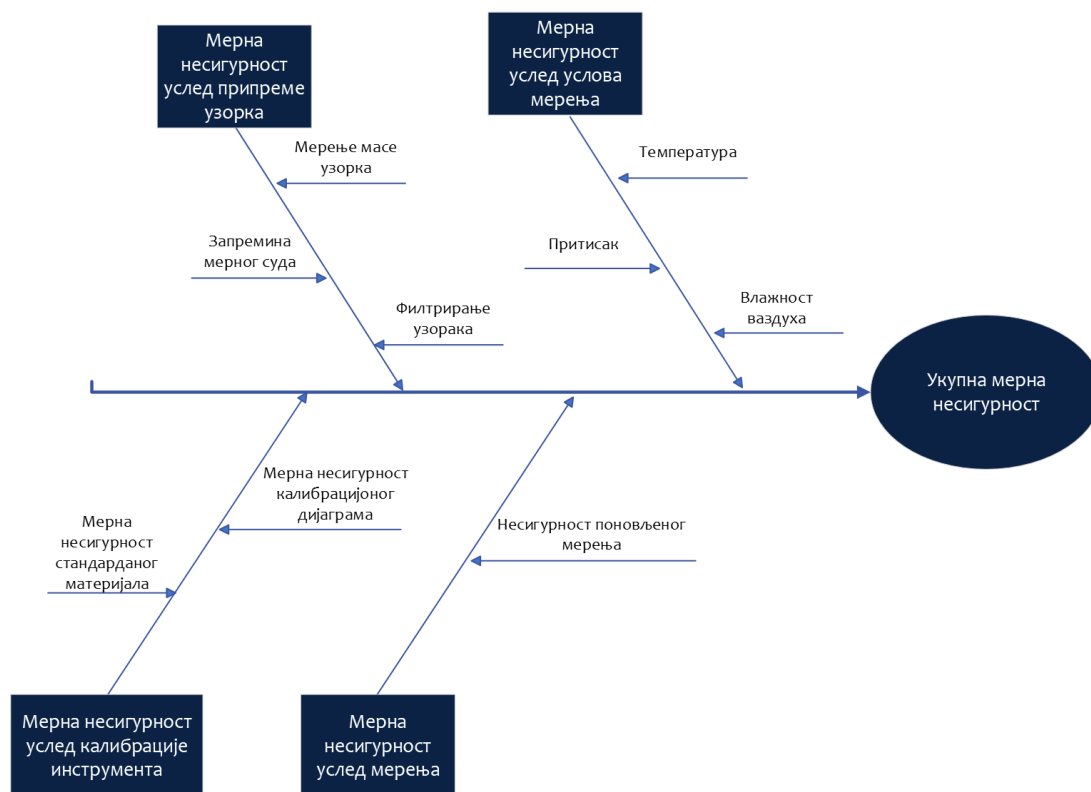
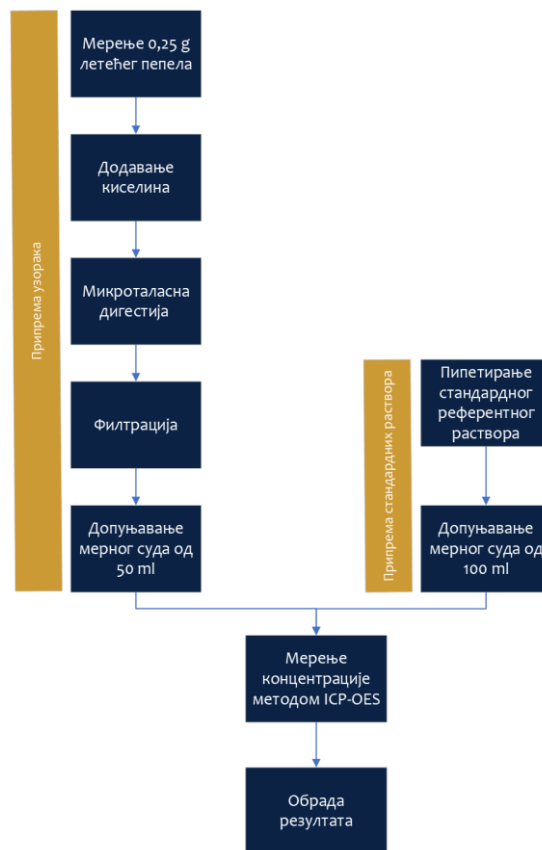
### 2.2. Идентификација извора мерне несигурности

Први корак у идентификацији могућих извора мерне несигурности је идентификација свих процеса у оквиру лабораторијске анализе испитиваног параметара – концентрације тешких метала у узорцима летећег пепела. Целокупан процес анализе састоји се од неколико корака, који су приказани дијаграмом тока (енгл. *Flowchart*) на слици 1. Као што је на дијаграму приказано, процес лабораторијске анализе се састојао из два паралелна пута, припреме узорака летећег пепела и припреме стандардне серије раствора, која се користи за формирање калибрационог дијаграма на основу кога се одређује концентрација тешких метала у непознатом узорку.

Дијаграм узрок-последница (енгл. *Cause-and-Effect Diagram*), или како се још назива и дијаграм рибље кости, се користи за генерисање идеја о могућим узроцима мерне несигурности, тако што се врши рашчлањивање извора несигурности на ситније делове. У нашем конкретном случају, мерна несигурност, може настати приликом припреме узорка, калибрације мерног инструмента, промене параметара радне средине (температуре, притиска, влажности ваздуха)

или приликом самог мерења испитиваних параметра [11]. Дијаграм узрок-последица за процену мерне несигурности приликом одређивања концентрације тешких метала у узорцима летећег пепела приказан је на слици 2.

Слика 1. Дијаграм тока процеса одређивања концентрације тешких метала у узорцима летећег пепела



Слика 2. Дијаграм узрок-последица за идентификацију процеса у којима настаје мерна несигурност

### 2.3. Мерна несигурност услед мерења масе

Део несигурности потиче и од мерења масе узорка, које је вршено на аналитичкој ваги *SCALTEC SBC 31*. У оквиру декларације произвођача дефинисано је да се резултат мерења може наћи у интервалу  $x \pm 0,0001$  g. Како се мерна величина може наћи, са подједнаком вероватноћом у било ком делу декларисаног интервала, може се закључити да се ради о квадратној расподели мерног обележја [10,12]. Мерна несигурност настала услед мерења масе израчуната је коришћењем једначине (1).

$$u_{s,masa} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

где је  $a$  – декларисана вредност мерног обележја. Мерна несигурност износила је  $u_{s,masa} = 0,000058$  g, док је релативна мерна несигурност била  $u_{rel,masa} = 0,000231$ . Приликом анализе свих тешких метала, ова вредност је идентична.

### 2.4. Мерна несигурност услед мерења запремине

Мерна несигурност услед мерења запремине може настати у два корака, приликом разблаживања узорка после микроталасне дигестије и приликом припреме стандардне серије раствора. У првом случају је коришћен нормални суд запремине 50 ml ( $\pm 0,05$  ml), док је у другом случају коришћен нормални суд запремине 100 ml ( $\pm 0,1$  ml). У оба случаја била је у питању квадратна расподела мерног обележја, а релативна мерна несигурност, одређена је на идентичан начин као у претходном случају, износила је  $u_{rel,zapremina} = 0,000577$ .

### 2.5. Мерна несигурност услед калибрације

Одређивање концентрације тешких метала у узорцима летећег пепела, израчунава се на основу калибрационог дијаграма. Он је добијен након припреме серије стандардних раствора концентрације 1, 5 и 10 mg/l. Ове концентрације добијене су полазећи од основног стандардног раствора концентрације  $1000 \pm 2$  mg/l. Рађена су три понављања за сва три калибрациона стандарда. У табели 1. приказани су резултати калибрације на примеру никла.

Табела 1. Резултати поновљених мерења концентрације стандардних раствора никла

| Концентрација | Интензитет |          |          |
|---------------|------------|----------|----------|
| 1,0           | 4786,97    | 4823,09  | 4803,78  |
| 5,0           | 24840,43   | 24659,67 | 23647,13 |
| 10,0          | 49029,64   | 48423,51 | 48983,02 |

Калибрациони дијаграм се може приказати једначином праве:

$$I = B_1 \cdot c + B_0 = 4876,6 \cdot c \quad (2)$$

где  $B_1$  представља нагиб и износи 4879,6 док  $B_0$  представља одсечак и износи 0. Слагање добијеног модела са правом потврђено је на основу Пирсоновог коефицијента корелације, који је износио  $R^2 = 0,999997$ .

Мерна несигурност калибрације аналитичке методе, може се израчунати једначином (3):

$$u_{s,kalibracije} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_x - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (3)$$

где је  $S$  – стандардна девијација нагиба,  $B_1$  – нагиб,  $p$  – број мерења,  $n$  – укупан број понављања,  $\bar{c}$  – средња концентрација. Добијени резултати релативне мерне несигурности, приказани су у табели 2.

### 2.6. Мерна несигурност услед поновљивости мерења

Одређивање садржаја тешких метала у узорцима летећег пепела, вршено је методом индиковане спрегнуте плазме са оптичком емисионом спектроскопијом на одговарајућим таласним дужинама за сваки испитивани елемент, на инструменту Agilent 5800 ICP-OES. Мерна несигурност у овом случају представља меру расипања око централне вредности, односно стандардну девијацију поновљених мерења. Добијене вредности за све испитиване метале приказане су у табели 2.

Табела 2. Мерне несигурности испитиваних тешких метала у узорцима пепела

| Елементи | $u_1$ – Мерна несигурност припреме узорка | $u_2$ – Мерна несигурност услед калибрација | $u_3$ – Мерна несигурност услед поновљивости | $u$ – Укупна стандардна мерна несигурност | $U$ – Укупна проширена мерна несигурност |
|----------|---|---|--|---|--|
| Cd       | 0,00062                                   | 0,01806                                     | 0,00245                                      | 0,01824                                   | 0,03647                                  |
| Co       | 0,00062                                   | 0,02712                                     | 0,00301                                      | 0,02729                                   | 0,05459                                  |
| Cr       | 0,00062                                   | 0,02010                                     | 0,00601                                      | 0,02099                                   | 0,04198                                  |
| Cu       | 0,00062                                   | 0,02366                                     | 0,00139                                      | 0,02371                                   | 0,04742                                  |
| Mn       | 0,00062                                   | 0,03398                                     | 0,00628                                      | 0,03456                                   | 0,06912                                  |
| Ni       | 0,00062                                   | 0,05502                                     | 0,00406                                      | 0,05517                                   | 0,11035                                  |
| Pb       | 0,00062                                   | 0,03620                                     | 0,00191                                      | 0,03626                                   | 0,07251                                  |
| Zn       | 0,00062                                   | 0,01906                                     | 0,00588                                      | 0,01996                                   | 0,03991                                  |

### 2.7. Укупна мерна несигурност

Дијаграма тока (Слика 1) који приказује све кораке у анализи узорка пепела, указује да мерна несигурност може настати у два корака – припремом узорка и припремом стандардне серије раствора. Укупна мерна несигурност која настаје припремом узорка састоји се од мерне несигурности настале услед мерења масе и запремине, и износи  $u_1 = 0,00062$ .

Укупну мерну несигурност можемо израчунати коришћењем једначине 4.

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (4)$$

Уз претпоставку нормалне (Гаусове) расподеле, испитивана вредност налази се унутар интервала  $X \pm u$ , са вероватноћом од 68%. Како би се приширио интервал поверења формира се проширена мерна несигурност,  $U = 2u$ , и тада се тражена вредност налази у интервалу  $X \pm U$ , са вероватноћом од 95%.

На примеру кадмијума, приказане су добијене вредности несигурности, као и одређивање интервала поверења. Укупна стандардна мерна несигурност износила је  $u_{rel} = 0,01824$ , док је проширена несигурност износила  $U_{rel} = 0,03647$ . Како су резултати испитивања показали да је концентрација кадмијума у узорку летећег пепела износила 123,85 mg/kg, док је

проширена мерна несигурност износила 4,52 mg/kg, са поузданошћу од 95% се може тврдити да је количина кадмијума у узорку износила  $123,85 \pm 4,52$  mg/kg.

У табели 2. приказана је мерна несигурност која потиче од припреме узорка, услед калибрације, мерна несигурност услед поновљивости мерења, укупна мерна несигурност као и проширена мерна несигурност за све испитиване елементе у узоцима летећег пепела: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn.

На основу резултата приказаних у табели 2. може се констатовати да вредности релативне мерне несигурности опадају у низу: **Ni > Pb > Mn > Co > Cu > Cr > Zn > Cd**. У свим случајевима, уочава се значајан утицај процеса калибрације, односно допринос овог корака укупној мерној несигурности.

### 3. Закључак

Применом дијаграма тока и дијаграма узрок-последица успешно су дефинисани сви процеси приликом анализе тешких метала у узорцима летећег пепела, чиме су идентификована места настанка мерних несигурности. Иако постоји више начина за одређивање мерне несигурности, приступ приказан у овом раду је од изузетне важности због приказивања њене структуре. Резултати су показали да значајан допринос мерној несигурности даје процес калибрације, а утврђивање процеса који у већој мери утичу на мерну несигурност од великог је значаја за унапређење квалитета аналитичких мерења.

Истраживања у оквиру овог рада спроведено је уз подршку Фонда за науку Републике Србије, Програм Идеје, Пројекат бр. 7743343, Serbian Industrial Waste towards Sustainable Environment: Resource of Strategic Elements and Removal Agent for Pollutants – SIW4SE.

### 4. Литература

- [1] **Živković, N.; Glogovac, M.** *Upravljanje kvalitetom*; Fakultet organizacionih nauka, Univerzitet u Beogradu, 2015; ISBN 978-86-7680-311-8.
- [2] **Филиповић, Ј.; Пејовић, Г.; Русо, Ј.** *Инфраструктура квалитета*; Факултет организационих наука, Универз у Београду: Београд; ISBN 978-86-7680-336-1.
- [3] **Тишма, С.** Акредитација Као Кључни Елемент у Процесу Именовања Тела За Оцењивање Усаглашености у Техничком Законодавству, Укључујући Област Опреме Под Притиском. In Proceedings of the Zbornih radova Proceedings; SMEITS: Šabac, 2023; pp. 301–307.
- [4] \*\*\*, ISO/IEC 17011:2018 “Ocenjivanje Usaglašenosti - Opšti Zahtevi Za Akreditaciona Tela Koja Akredituju Tela Za Ocenjivanje Usaglašenosti”; Institut za standardizaciju Srbije;
- [5] **Filipović, J.; Đurić, M.; Ruso, J.** *Sistem Menadžmenta Kvaliteta*; Fakultet organizacionih nauka, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2018; ISBN 978-86-7680-348-4.
- [6] \*\*\*, SRPS ISO/IEC 17025:2017 “Opšti zahtevi za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i laboratorija za etaloniranje.”
- [7] **Du, B.** Uncertainty Evaluation for the Determination of the Dissolved Fraction of Sulpiride Content in Tablets. *Accred Qual Assur* **2017**, *22*, 275–280, doi:10.1007/s00769-017-1273-9.
- [8] **Kićanović, A.; Mijatović, I.; Tošić, B.** *Metrologija*; Fakultet organizacionih nauka, Univerzitet u Beogradu, 2022;
- [9] **Perić Grujić, A.** *Osnovi Hemometrije*; Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2012;

- [10] **Andrić, F.; Trifković, J.** *Osnove obrade podataka u hemiji*; Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2023;
- [11] Marques, J.R.; Villa-Soares, S.M.; Stellato, T.B.; Silva, T.B.S.C.; Faustino, M.G.; Monteiro, L.R.; Pires, M.A.F.; Cotrim, M.E.B. Uncertainty Estimation of Metals and Semimetals Determination in Wastewater by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016, 733, 012023, doi:10.1088/1742-6596/733/1/012023.
- [12] **Meyer, V.R.** Measurement Uncertainty. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1158, 15–24, doi:10.1016/j.chroma.2007.02.082.