

# Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2016

## Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu

**Číslo úkolu: VII/7/16**

**Název úkolu: Nejistoty měření ukazatelů čistírenského kalu včetně vzorkování**

**Zadavatel: Česká republika – Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, organizační složka státu**

**Řešitel: CSlab spol. s r.o., Bavorská 855, 155 00 Praha 5**

**Vypracovala: Ing. Alena Nižnanská** .....

*Nižnanská*

podpis

**Datum:** 7. listopadu 2016

**Rozdělovník:** 1x ÚNMZ

1x CSlab spol. s r.o.

2x oponenti úkolu - Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc., Ing. Jan Tichý

Výtisk č. 1

**1. OBSAH**

<b>1. Obsah</b>	<b>2</b>
<b>1.1. Seznam použitých zkratk</b>	<b>2</b>
<b>2. Úvod</b>	<b>3</b>
<b>3. Popis řešeného úkolu</b>	<b>4</b>
<b>4. Provedení experimentu</b>	<b>9</b>
<b>4.1. Mezilaboratorní porovnání</b>	<b>11</b>
<b>4.2. Experiment</b>	<b>11</b>
<b>4.3. Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání</b>	<b>11</b>
<b>5. Dosažené výsledky</b>	<b>13</b>
<b>6. Závěr</b>	<b>17</b>
<b>7. Literatura</b>	<b>18</b>

**1. 1 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK**

PT	zkoušení způsobilosti
AOX	adsorbovatelné organické halogeny
ČOV	čistírna odpadních vod
KV	kontrolní vzorek
RM	referenční vzorek
CTS	mezilaboratorní porovnávání odběrů
SPT	zkoušení způsobilosti pro odběr vzorků
RANOVA	robustní analýza rozptylu
ANOVA	analýza rozptylu
EQA	externí prokazování kvality

**2. ÚVOD**

Tento úkol Programu rozvoje metrologie 2016 se zabývá hodnocením nejistoty měření ukazatelů čistírenského kalu včetně vzorkování. Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VIII/7/11 a je rozšířen o nově sledované ukazatele v návaznosti na nové právní předpisy, o distribuci certifikovaného referenčního materiálu čistírenského kalu, aby bylo možné zajistit metrologickou návaznost zkoušení způsobilosti (PT), a o distribuci kontrolního homogenního vzorku z místa konání experimentu k identifikaci chyb vzorkování.

Řešení tohoto úkolu si vyžaduje nová legislativa v oblasti životního prostředí, a to zákon č. 223/2015 Sb. o odpadech, vyhláška Ministerstva zemědělství č. 48/2014 Sb. a připravovaná vyhláška o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, která má vyjít do konce roku 2016.

Problematika odhadu nejistot měření čistírenských kalů zajímá zkušební laboratoře, jejich zákazníky i ty, kteří na základě výsledků analýz provádějí hodnocení v oblasti ukládání čistírenských kalů na zemědělskou půdu či na skládky.

Nejistoty měření budou ještě aktuálnější pro zkušební laboratoře s revizí normy ISO/IEC 17025 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří, ve které bude kladen důraz na vyhodnocování a přezkoumávání nejistoty měření i pro vzorkovací proces.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý, nejistoty uváděné laboratoří nezahrnují nejistoty odběru vzorku a nerespektují vliv koncentrační úrovně zájmového analytu. Validační studie by pro každou laboratoř znamenala značné finanční i časové náklady a zahrnovala by pouze vnitro laboratorní experiment. Nemalé problémy jsou i v oblasti využití nejistot ze strany správních orgánů, kdy nejistota je v mnoha případech chápána zcela nedostatečně a není využíváno reálných hodnot nejistot.

Tento úkol se pomocí cíleného mezilaboratorního experimentu zabývá stanovením a přezkoumáním reálně dosahovaných nejistot měření a odhadem cílových nejistot u ukazatelů čistírenských kalů, a to včetně vzorkování. Cíle úkolu je dosaženo porovnáním výsledků pro vzorky odebrané účastníky mezilaboratorního experimentu, distribucí kontrolního homogenního vzorku reálného kalu a certifikovaného referenčního materiálu.

Výsledkem úkolu je doplnění souboru experimentálních stanovení prováděných v posledních letech a stanovení reálné celkové nejistoty včetně nejistoty vzorkování a analytického stanovení. Tím, že se každého experimentu (PT) účastní více laboratoří, je zajištěna robustnost stanovení celkové nejistoty.

V souladu s plánem byly vybrány ukazatele:

- a) rizikové prvky: olovo, kadmium, rtuť, měď, zinek, arzen, chrom, nikl
- b) polychlorované bifenylly (PCB), absorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX)
- c) agrochemické parametry: pH, sušina, organické látky (ztráty žiháním), celkový dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík (**nové ukazatele v úkolu**).

Pro metodiku odhadu nejistot vzorkování a zpracování výsledků využíváme mezinárodních dokumentů [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] ].

Výsledky úkolu bude možné využít:

1. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
2. K sjednocení nejistot zkušebních laboratoří v souladu s připravovanou revizí normy pro zkušební laboratoře a novou legislativou v oblasti čistírenských kalů, protože zjišťování nejistot včetně vzorkování je pro laboratoře neúměrně ekonomicky náročné.
3. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů v čistírenském kalu pro limitní hodnoty.
4. Pracovníci státní správy mohou výsledky použít při svých rozhodování s limitními hodnotami.

### 3. POPIS ŘEŠENÍ ÚKOLU

Pojem nejistota měření a základní principy definují dokumenty GUM [4] a [5], které se opírají o platnou teorii a poskytují ucelenou a použitelnou metodu vyhodnocení nejistoty měření.

V současnosti existují dva hlavní přístupy k odhadům nejistoty [1]. První z nich, nazývaný jako empirický (experimentální, retrospektivní či shora – dolů – níže označen B1, B2 B3), opakuje do jisté míry celý proces měření pro získání přímého odhadu nejistoty finálního výsledku měření. Druhý z nich (níže označen A), většinou nazývaný jako modelový (teoretický, prediktivní či zdola - nahoru),

má za cíl kvantifikovat všechny zdroje nejistoty odděleně a zkombinovat je za pomoci daného modelu. Oba přístupy se vzájemně nevylučují a lze je v případě potřeby úspěšně aplikovat společně za účelem studování jednoho měřicího systému.

Empirické přístupy jsou tedy založené na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti zkušebních postupů. Typickými údaji používanými u těchto postupů jsou přesnost a vychýlení, získávané z výstupů vnitrolaboratorních validací, řízení kvality, mezilaboratorních validací zkušebních metod nebo ze zkoušení způsobilosti. Je důležité pochopit, že ostatní dále uváděné přístupy jsou rovnocenné přístupu modelováním a že občas vedou k výstižnějšímu (reálnějšímu) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi. Použití alternativních postupů se více přibližuje reálné matici analyzované v laboratořích. Nevýhodou těchto přístupů je obtížnější stanovení vztažné hodnoty a tím dodržení odpovídající metrologické návaznosti.

Přehled stanovení nejistot [2]:

#### **A. Přístup modelováním**

Přístup pro vyhodnocení nejistoty modelováním je popsán v dokumentech [4] a [5]. Modelování postupu měření může být neuskutečnitelné z ekonomických nebo jiných důvodů.

#### **B1. Přístup s vnitrolaboratorní validací**

Hlavní zdroje variability výsledků měření je možné často stanovit v rámci validační studie. Odhady vychýlení, opakovatelnosti a vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti lze získat v rámci organizování experimentálních činností uvnitř laboratoře.

#### **B2. Přístup s mezilaboratorní validací**

Hlavní zdroje variability se mohou stanovit v mezilaboratorních studiích, jak se uvádí v ISO 5725. Ta uvádí odhady opakovatelnosti (směrodatná odchylka opakovatelnosti  $s_r$ ), reprodukovatelnosti (směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_R$ ) a vychýlení metody (bias).

#### **B3. Přístup s použitím údajů ze zkoušení způsobilosti.**

Zkoušení způsobilosti (PT) – externí prokazování kvality (EQA), je určeno k pravidelné kontrole celkové výkonnosti laboratoře. Výsledky laboratoře získané účastí ve zkoušení způsobilosti se mohou tedy použít pro kontrolu vyhodnocené nejistoty měření, protože tato nejistota by měla být kompatibilní s rozptýlením výsledků získaných touto laboratoří v rámci více kol (cyklů) zkoušek způsobilosti.

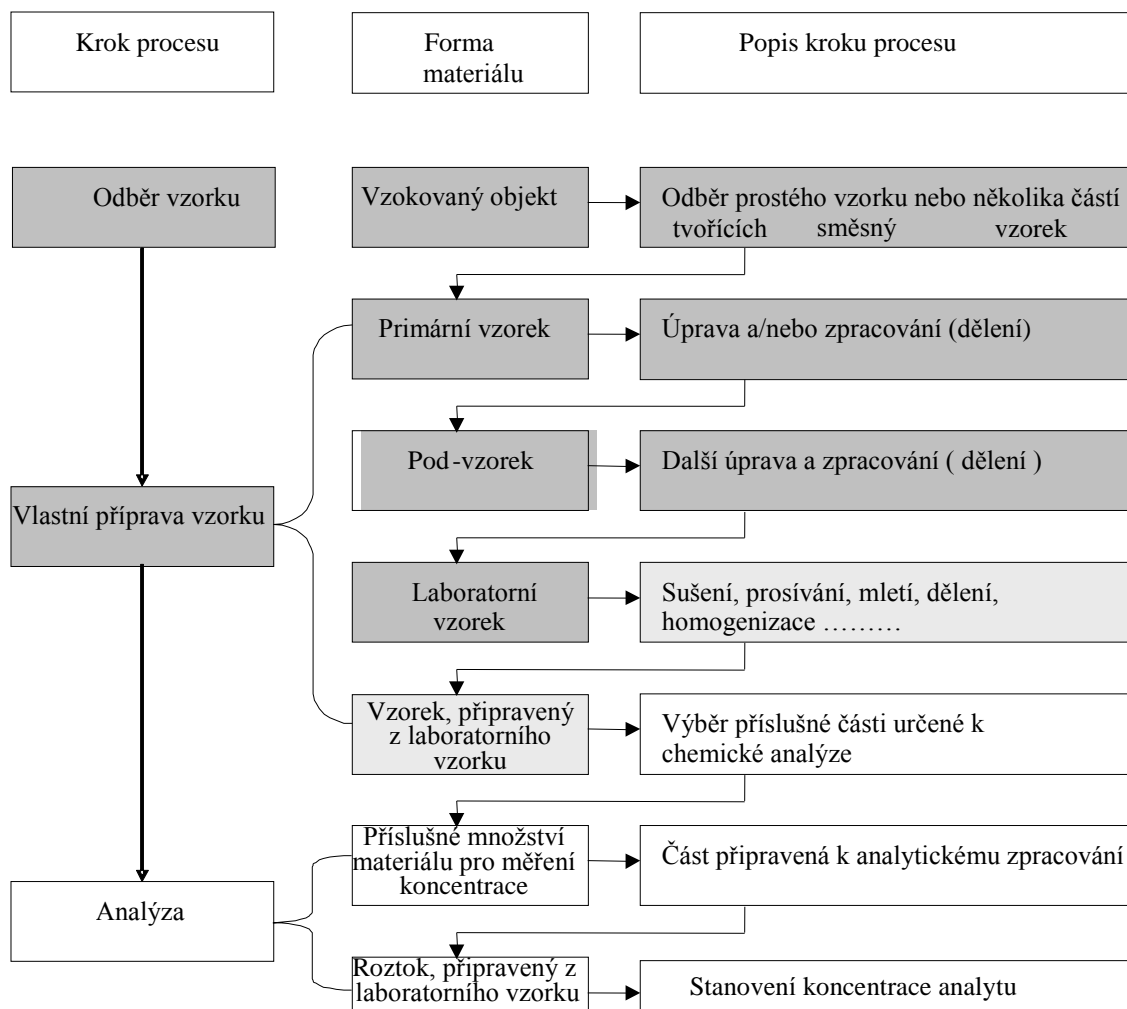
Například, pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a může se v podstatě použít jako směrodatná odchylka reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii.

Dále mohou u více cyklů odchylky výsledků laboratoře od vztažné hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře [6].

Nejistoty analytických měření jsou v současné době ve většině laboratoří zpracovány na rozdílné úrovni. Výjimečně byly stanoveny výše uvedenými způsoby, často je však využíváno tzv. kvalifikovaného odhadu nejistoty měření. Příspěvek nejistoty odběru vzorku není v celkové nejistotě zahrnut. Problematice nejistot měření vznikajících při vzorkování se již delší dobu věnuje společný výbor sdružení EURACHEM, EUROLAB, CITAC a Nordtest. Výsledkem společné práce je dokument [1].

Jakým příspěvkem ovlivní nejistota odběru vzorku celkovou nejistotu měření a především, jak ji optimálně stanovit? Nutno konstatovat, že zcela univerzální postup prozatím neexistuje. Vždy se jedná o přiblížení teoretické hodnotě, stejně tak, jako v analytické chemii [1] (viz tabulka 1, 2, 3).

Tabulka 1: Diagram procesu měření



Tabulka 2: Možné zdroje nejistoty odběru a přípravy vzorků

Odběr vzorku	Příprava vzorku
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Heterogenita (či nehomogenita)</li> <li>- Efekt strategie odběru vzorku (např. náhodný, stratifikovaný náhodný, proporcionální, atd.)</li> <li>- Vlivy pohybu vzorkovaného množství (zvláště volba hustoty)</li> <li>- Fyzikální vlastnosti vzorku (pevný, kapalný, plynný)</li> <li>- Vlivy teploty a tlaku</li> <li>- Vlivy odběru vzorku na složení (např. různá adsorpce ve vzorkovaném systému)</li> <li>- Přeprava a uchování vzorku</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Homogenizace a/nebo příprava podvzorku</li> <li>- Sušení</li> <li>- Mletí</li> <li>- Rozpouštění</li> <li>- Extrakce</li> <li>- Kontaminace</li> <li>- Derivatizace (chemické vlivy)</li> <li>- Chyby ředění</li> <li>- (Před-) Koncentrování</li> <li>- Speciační efekty</li> </ul>

Tabulka 3: Příspěvky nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu	
	Náhodný (přesnost)	Systematický (vychýlení)
<b>Analýza</b>	Analytická variabilita (kombinace příspěvků na základě náhodných vlivů - např. duplicitní analýzy)	Analytická systematická chyba (kombinovaný vliv více zdrojů vychýlení - např. certifikované referenční materiály)
<b>Odběr vzorku</b>	Variabilita odběru vzorku (daná hlavně heterogenitou a odchylkami obsluhy - duplicitní vzorky)	Vychýlení odběru vzorků (kombinovaný vliv výběru vzorku či odchylek obsluhy - referenční vzorkovaný objekt, odběrové testy vedené více organizacemi)

Příspěvek nejistoty vzorkování se skládá:

- z příspěvku, který souvisí s heterogenitou vzorkovaného objektu (v čase nebo místě)
- z příspěvku, který se vztahuje k vlastnímu odběru, tj. k vyjmutí vzorku ze vzorkovaného objektu (vliv vzorkovaného množství, fyzikální vlastnosti vzorku, vliv teploty, tlaku, sorpce, rozdělovací koeficienty ve vzorkovacím systému)
- z příspěvku, který v sobě zahrnuje zpracování vzorků, homogenizace, dělení, ukládání do vzorkovnic, konzervace, skladování a přepravu do laboratoře.

### Statistický model pro empirický odhad nejistoty

K návrhu zkušebních metod pro empirický odhad nejistoty je třeba mít statistický model [1] popisující vztah mezi měřenou a pravou hodnotou koncentrace analytu. Tento model pro náhodné vlivy bere v potaz jedno měření analytické koncentrace ( $x$ ) na jednom vzorku (směsném či jednoduchém) v rámci jednoho vzorkovaného objektu:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde  $X_{skut.}$  je skutečná hodnota koncentrace analytu, reprezentující vzorkovaný objekt (tedy ekvivalent pro hodnotu měřené veličiny). Příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{odb.}$ , zatímco celkový příspěvek chyby analýzy je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{analýzy}$ .

Při zkoumání jednoho vzorkovaného objektu (pokud jsou zdroje variability nezávislé) platí pro rozptyl měření  $\sigma^2_{měření}$

$$\sigma^2_{měření} = \sigma^2_{odb.} + \sigma^2_{analýzy}$$

kde  $\sigma^2_{odb.}$  je rozptyl “mezi-vzorky” v rámci jednoho objektu (převážně způsobená heterogenitou analytu) a  $\sigma^2_{analýzy}$  je rozptyl “mezi-analýzami” v rámci jednoho vzorku.

Při použití statistických odhadů výběrového rozptylu ( $s^2$ ) k aproximaci těchto parametrů dostaneme

$$s^2_{měření} = s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}$$

Standardní nejistotu ( $u$ ) lze odhadnout pomocí  $s_{měření}$ , tedy výpočtem

$$u = s_{měření} = \sqrt{s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}} \quad (1)$$

Variabilita způsobená fyzikální přípravou vzorku může být zahrnuta do variability vzorkování nebo ji lze v případě potřeby vyjádřit zvláštním členem.

Při hodnocení více vzorkovaných objektů musí být model rozšířen následovně:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{objektu} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde výraz  $\varepsilon_{\text{objektu}}$  představuje variabilitu koncentrace mezi objekty a má rozptyl  $\sigma^2_{\text{mezi-objekty}}$ .

Vhodným provedením ANOVA získáme odhad rozptylů  $\sigma^2_{\text{mezi-objekty}}$ ,  $\sigma^2_{\text{odb.}}$  a  $\sigma^2_{\text{analýzy}}$  a nejistota se odhadne stejně jako předtím s použitím rovnice.

Celkový rozptyl  $\sigma^2_{\text{celková}}$ , vyjádřený rovnicí

$$\sigma^2_{\text{celková}} = \sigma^2_{\text{mezi-objekty}} + \sigma^2_{\text{odb.}} + \sigma^2_{\text{analýzy}}$$

je též užitečným parametrem při určování vhodnosti měření pro daný účel. Z praktických důvodů jsou rozptyly souboru nahrazeny jejich výběrovými odhady  $s^2$  což poskytuje:

$$s^2_{\text{celková}} = s^2_{\text{mezi-objekty}} + s^2_{\text{odb.}} + s^2_{\text{analýzy}} \quad (2)$$

### Empirický odhad přístup

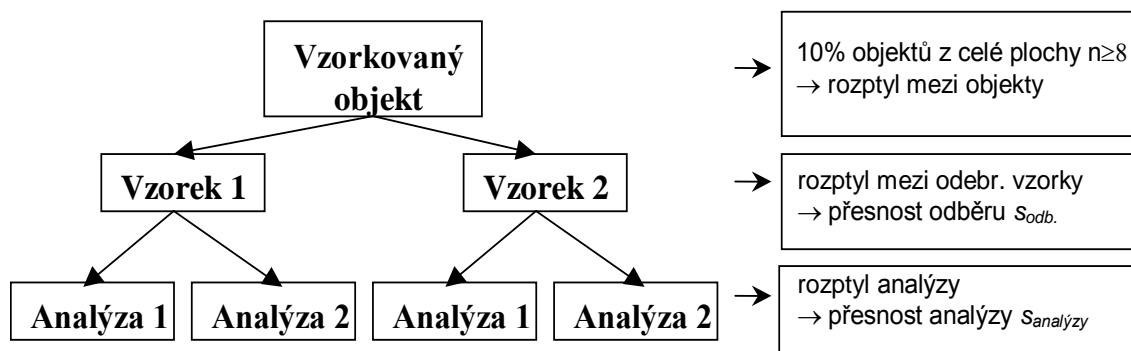
Pro odhad nejistoty v rámci empirického přístupu lze použít čtyři typy metod (Tabulka 4).

Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Odběr		Měření	
				Přesnost	Vychýlení	Přesnost	Vychýlení
1	Duplicitní vzorky	Jeden	Stejná	Ano	Ne	Ano	Ne <sup>1</sup>
2	Různé techniky odběru	Jeden	Různá	mezi technikami odběru		Ano	Ne <sup>1</sup>
3	Odběr dvou a více skupin (CTS)	Více vzorkařů	Stejná	mezi vzorkaři		Ano	Ano <sup>2</sup>
4	MPO (SPT)	Více vzorkařů	Různá	mezi technikami odběru + mezi vzorkaři		Ano	Ano <sup>2</sup>

Poznámky:

- 1) – zařazením certifikovaného referenčního materiálu pro analýzu je možno určit odchylku analýzy
- 2) – vychýlení analýzy je částečně nebo zcela zahrnuta účastí více laboratoří v mezilaboratorní studii

- 1) duplicitní metoda (metoda duplicitních odběrů) – nejjednodušší a nejlevnější
- 2) vzorkař používá různé techniky odběru, lze vychýlení mezi nimi snadno rozpoznat
- 3) více vzorkařů používá stejnou techniku odběru (odpovídá mezilaboratornímu odběru – CTS či testu výkonnosti metody), může pak být vychýlení mezi vzorkaři rozpoznáno a zahrnuto do odhadu nejistoty
- 4) různí vzorkaři kvalifikovaně vyberou a použijí různé techniky odběru, podle jejich profesionálního úsudku nejvhodnější pro daný účel - odpovídá mezilaboratornímu porovnání odběrů - MPO), může pak být jakékoliv vychýlení vzorkování, způsobené buď technikou odběru či vzorkařem, rozpoznáno a zahrnuto v odhadu nejistoty.

**Obrázek 1: Vyvážená strategie odběru vzorku**

Hodnoty  $s_{odb.}$  a  $s_{analýzy}$  z analýzy rozptylu (ANOVA) jsou odhady přesnosti odběru, respektive přesnosti analýzy. Náhodnou složku nejistoty měření získáme kombinací těchto dvou odhadů (rovnice 1). Pro získání rozšířené nejistoty (např. přibližně 95% úroveň spolehlivosti) je třeba tuto hodnotu vynásobit koeficientem rozšíření 2. Rozšířenou nejistotu pak spočítáme jako

$$U = 2s_{měření} \quad (3)$$

$U$  lze též vyjádřit relativně k uváděné hodnotě  $x$  a vyjádřit ji v procentech jako relativní rozšířenou nejistotu  $U'$ :

$$U' = 100 \frac{2s_{měření}}{x} \% \quad (4)$$

Relativní nejistota je zde vhodnější než ta standardní. Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{odb.}' = 100 \frac{2s_{odb.}}{x} \%$$

Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{analýzy}' = 100 \frac{2s_{analýzy}}{x} \%$$

### Řízení kvality odběru vzorků

Přístup NORDEST [6] k vyhodnocení nejistoty z údajů PT využívá směrodatnou výchylku reprodukovatelnosti laboratoře kombinovanou s metodou odhadů vychýlení podle údajů z PT.

$$U = k * u = k * \sqrt{u(R_W)^2 + u(bias)^2} \quad (5)$$

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad (6)$$

kde  $U$  je rozšířená nejistota,  $k$  je koeficient rozšíření,  $u$  je kombinovaná standardní nejistota,



$u(Rw)$  je směrodatná odchylka reprodukovatelnosti samotné laboratoře získaná z údajů řízení kvality,  $u(bias)$  je složka nejistoty, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře, vyjádřené z údajů PT,  $u(Rw)$  je směrodatná odchylka reprodukovatelnosti samotné laboratoře získaná z údajů řízení kvality,  $RMS_{bias}$  je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení,  $u(Cref)$  je průměrná nejistota přiřazených hodnot.

Kontrolování odhadu nejistoty lze pomocí výsledků z PT lze provádět použitím  $\zeta$  a čísla  $E_n$  dle následujících rovnic:

$$\zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2} \quad (7)$$

$$E_n = \frac{x - x_a}{U(x)^2 + U(x_a)^2} \quad (8)$$

kde  $x_a$  je přiřazená hodnota,  $x$  je výsledek laboratoře,  $u$  je standardní nejistota, rozšířená nejistota  $U$ . Skóre  $\zeta$  je nejhodnější pro kontrolu standardní nejistoty  $u$ ;  $E_n$  poskytuje možnost ověření rozšířené nejistoty  $U = k \cdot u$  a tím dodatečnou kontrolu platnosti koeficientu rozšíření  $k$ . Jestliže je odhadnutá nejistota správná, je  $\zeta$  v rozsahu od -2 do +2 a hodnota  $E_n$  by měla být v rozsahu od -1 do 1.

#### 4. PROVEDENÍ EXPERIMENTU

CSlab spol. s r. o. je akreditovaný poskytovatel zkoušení způsobilosti Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. (Příloha 2) a mezi akreditované programy patří program Vzorkování čistírenských kalů. Laboratoře jsou informovány elektronicky o plánovaných programech PT a veškeré údaje o programech PT jsou uveřejněny na jejich internetových stránkách [www.cslab.cz](http://www.cslab.cz).

Odborným garantem tohoto PT je Ing. Jan Vilímec ( Pražské vodovody a kanalizace, a.s., vedoucí oddělení laboratorní kontroly odpadních vod) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol s r.o. ).

V měsíci květnu 2016 byl zakoupen referenční materiál čistírenského kalu od firmy ANALYTIKA, spol. s r.o. (METRANAL™ 6, 30 balení) (Příloha 7) a také vzorkovnice pro kontrolní vzorky.

CSlab, spol. s r.o. pořádá programy zkoušení způsobilosti pro odběry vzorků čistírenských kalů od roku 2006. Každý rok jsou pořádána dvě kola (Čechy a Morava).

První kolo experimentu bylo realizované ve dnech 31. 5. – 1. 6 2016 na ČOV Kroměříž. Program zkoušení způsobilosti (PT) proběhl za účasti 13 odběrových skupin a druhé 20. – 21. září 2016 na ČOV Beroun za účasti 24 odběrových skupin (Příloha 4). Dále byly k vyhodnocení využity výsledky PT/CHA/3/2016 a výsledky čistírenského kalu z let 2012 až 2016. Tento postup byl záměrně použit stejně jako v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2011 – vzorkování čistírenských kalů z důvodu návaznosti porovnání. Tím, že účastníci obdrželi zhomogenizovaný vzorek čistírenského kalu, jsme pro kontrolní vzorek vyloučili nejistotu odběru vzorku – je pro všechny účastníky stejná a zaměřili jsme se na výpočet reálné nejistoty analytického postupu.

Účastníci programu zkoušení způsobilosti vzorkování obdrželi předem pokyny s popisem odběrových míst tak, aby mohli připravit odpovídající plán vzorkování. Součástí posouzení na místě byla i kontrola vybavení, dokumentace, vzdělání, znalosti legislativy a postupů odběrů vzorků čistírenských kalů, posouzení vlastního odběru a úpravy vzorku provedené na lokalitě, uložení a přeprava vzorku do laboratoře a předání vzorku do laboratoře. Posuzovatele vše zaznamenávají do kontrolních listů, které slouží k vyhodnocení úspěšnosti práce odběrových skupin.

Při posuzování se vychází především z nory ČSN EN ISO 5667-13 – Návod pro odběr vzorků kalů, kde při odběru z celé hmoty, nejen z povrchu se používá vztahu

$$n_{sp} = \frac{\sqrt{V}}{2}$$

kde  $n = 4 - 30$ ,  $V$  objem v  $m^3$ ,  $n_{sp}$  - počet jader.



Obrázek č. 2 – Vzorkování Kroměříž



Obrázek č. 3 – Příprava k dělení vzorku



Obrázek č. 4 Referenční materiál



Obrázek č. 5 Příprava kontrolního vzorku



Obrázek č. 6 Kontrolní vzorky

Laboratoře odebraly dva směsné vzorky čistírenského kalu pro stanovení vybraných ukazatelů v souladu s požadavky platných právních předpisů, každý odebraný vzorek analyzovaly dvakrát a celkem poskytovatel obdržel čtyři výsledky. Dále od poskytovatele PT obdržely kontrolní homogenní vzorek čistírenského kalu připravený na místě konání (vzorek odebrala jedna odběrová skupina na lokalitě, byl zhomogenizován a rozdělen jednotlivým účastníkům pro stanovení obsahu analytů), a distribuce zakoupeného referenčního materiálu.

V čistírenském kalu mohly laboratoře stanovovat následující ukazatele:

- a) rizikové prvky: olovo, kadmium, rtuť, měď, zinek, arzen, chrom, nikl
- b) absorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX)
- c) agrochemické parametry: pH, sušina, organické látky (ztráty žiháním), celkový dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík (nové ukazatele v úkolu).

Nad rámec tohoto úkolu byly v programu PT distribuovány i kontrolní vzorky pro mikrobiologický rozbor připravené Státním zdravotním ústavem, protože připravovaná legislativa klade důraz i na tato stanovení.

V měsících březen až červen 2016 byl realizován program zkoušení způsobilosti v oblasti analýz čistírenského kalu PT/CHA/3/2016 Stanovení vlastností čistírenských kalů za účasti 28 laboratoří, kdy laboratoře obdržely k analýze ideální zhomogenizovaný vzorek vysušeného kalu, kde nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Výsledky tohoto programu byly také využity při výpočtech. Oproti tomu je v PT/S/O/X/2016 v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku, protože laboratoře provádějí odběr, zpracování vzorku, jeho homogenizaci, sušení, extrakci či jiné separační techniky,

Celková nejistota je ovlivněna jak příspěvkem nejistoty odběru, tak nejistotou zpracování vzorku a analytického měření. Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky jsou odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku).

#### **4.1 MEZILABORATORNÍ POROVNÁVÁNÍ**

- Pro hodnocení byla použita norma ČSN ISO 5725. Z dodaných výsledků byl vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Grubbsův test.

- Pro hodnocení byla také použita norma ISO 13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Byl vypočítán robustní průměr a robustní směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Hamplův test.

##### **Určení vztažné hodnoty**

Za vztažnou hodnotu byl u všech ukazatelů považován robustní průměr po vyloučení odlehlých výsledků nebo byl použit Hornův postup.

Dle výkonnosti byly hodnoceny odebrané vzorky účastníky a kontrolní vzorek. Referenční vzorek nebyl dle výkonnosti hodnocen.

Takto byly vyhodnoceny programy PT/CHA/3/2016 a PT/S/O/1/2/2016.

#### **4.2 EXPERIMENT**

Pro výpočet parametrů experimentů byl použit postup uvedený v literatuře [5] - ANOVA i pomocí programu RANOVA [1]

<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>.

Validace softwaru je uvedena v příloze 3.

Postup ANOVA byl použit i v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2011.

#### **4.3 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ Z MEZILABORATORNÍHO POROVNÁNÍ**

Pro vytvoření robustní datového souboru nejistot analytických postupů prováděných v laboratoři budou využita také data z PT/CHA/3/2016 (PT23) – Stanovení vlastností čistírenského kalu pořádaných v roce 2016. Dále se zpracovaly data obdobných PT pořádaných poskytovatelem za

období posledních 5 let. Tímto postupem vznikne unikátní soubor dat velkého počtu laboratoří využívajících různé techniky analýz.

Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky jsou odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku).

Pro další vyhodnocení byl na základě testovacích souborů vybrán variační koeficient reprodukovatelnosti -  $V_{CR}$ . U odběru kalu je strategie odběru dána požadavky legislativy, která vyplývá z účelu vzorkování.

Pro kontrolu reálnosti průměrných nejistot uváděných laboratoří lze použít rozdíl hodnot variačního koeficientu reprodukovatelnosti ( $V_{CR}$ ) a průměrné hodnoty rozšířené nejistoty uváděné laboratořemi jako informační hodnota. Veškeré výpočty byly prováděny na souborech primárních dat získaných při organizování PT pro analýzy kalu (Příloha 8). Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o.

Dále je využito vztahu:

$$V_{CR}^2 = U_{\text{odběru}}^2 + U_{\text{analýzy}}^2 \quad (9)$$

Výsledky uvedené v jednotlivých zprávách z PT jsou účastníkům dostupné a na jejich základě mohou porovnat vlastní nejistoty s robustní nejistotou uvedenou ve zprávě z PT, hodnota laboratoře by měla být nižší než hodnota z PT.

## 5. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky experimentů a výsledky z PT.

Výsledky obou experimentů byly vypočítány podle statistik – ANOVA a robustní ANOVA – RANOVA, dále výsledky jsou uvedeny ve zprávách z PT [8] a část v příloze 5 a 8 této zprávy.

Tabulka 5: Výsledky experimentu - ANOVA

Lokalita	Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U'odběru	U'analýzy	U'celková
					[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
Beroun	As	[mg/kg suš.]	4,04	4,23	14,66	17,55	22,86
Kroměříž	As	[mg/kg suš.]	5,33	4,91	4,10	11,10	11,83
Beroun	Cd	[mg/kg suš.]	0,91	0,92	3,35	11,87	12,33
Kroměříž	Cd	[mg/kg suš.]	1,22	1,25	11,93	12,95	17,61
Beroun	Cr	[mg/kg suš.]	47	49	8,62	9,52	12,85
Kroměříž	Cr	[mg/kg suš.]	47	50	15,16	12,30	18,54
Beroun	Cu	[mg/kg]	147	147	3,45	3,98	5,26
Kroměříž	Cu	[mg/kg]	259	257	6,41	7,15	9,59
Beroun	Hg	[mg/kg]	1,50	1,51	16,60	14,63	22,13
Kroměříž	Hg	[mg/kg]	2,82	2,90	5,52	10,34	11,72
Beroun	Ni	[mg/kg]	24,9	25,0	3,25	12,19	12,62
Kroměříž	Ni	[mg/kg]	32,4	32,3	16,06	6,13	17,19
Beroun	Pb	[mg/kg suš.]	30,1	29,9	2,91	6,88	7,47
Kroměříž	Pb	[mg/kg suš.]	54,1	54,1	8,29	8,16	11,63
Beroun	Zn	[mg/kg]	719	719	5,32	3,84	6,56
Kroměříž	Zn	[mg/kg]	1154	1167	4,74	7,33	8,73
Beroun	Ztráta žiháním	[%]	67,6	67,0	1,24	0,67	1,41
Kroměříž	Ztráta žiháním	[%]	57,1	56,8	8,87	2,23	9,15
Beroun	Celkový dusík	[%]	5,78	5,74	17,09	6,38	18,24
Kroměříž	Celkový dusík	[%]	4,51	3,70	18,06	3,89	18,47
Beroun	Vápník	[g/kg suš.]	34,0	33,5	8,11	8,85	12,00
Kroměříž	Vápník	[g/kg suš.]	25,3	25,10	21,71	7,51	22,98
Beroun	Hořčík	[g/kg suš.]	4,77	4,80	5,02	6,07	7,88
Kroměříž	Hořčík	[g/kg suš.]	3,17	3,18	7,07	7,80	10,53
Beroun	Draslík	[g/kg]	3,98	4,15	4,78	7,20	8,64
Kroměříž	Draslík	[g/kg]	1,87	2,11	16,08	8,25	18,67
Beroun	Fosfor	[g/kg suš.]	26,70	26,61	5,08	5,91	7,80
Kroměříž	Fosfor	[g/kg suš.]	26,99	27,02	9,63	8,23	12,66
Beroun	pH kalu	[-]	7,5	7,5	1,90	1,47	2,40
Kroměříž	pH kalu	[-]	7,8	7,9	11,18	1,21	11,25
Beroun	AOX	[mg/kg]	290	315	4,59	8,65	9,80
Kroměříž	AOX	[mg/kg]	733	714	10,02	13,30	16,65
Beroun	Sušina	[%]	16,5	16,5	3,23	2,03	3,81
Kroměříž	Sušina	[%]	20,5	19,9	7,92	6,23	10,08

\* ISO 13528, Hamplův test, \*\* koncentrace vypočítána z ANOVY

Tabulka 6: Výsledky experimentu – RANOVA

Lokalita	Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	Nalezená koncentrace	U' odběru	U' analýzy	U' celková
					[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
Beroun	As	[mg/kg suš.]	4,04	4,08	4,50	15,31	15,96
Kroměříž	As	[mg/kg suš.]	5,33	5,26	4,21	11,76	12,49
Beroun	Cd	[mg/kg suš.]	0,91	0,92	4,01	11,10	11,80
Kroměříž	Cd	[mg/kg suš.]	1,22	1,24	13,24	11,99	17,21
Beroun	Cr	[mg/kg suš.]	47	47	5,12	8,24	9,71
Kroměříž	Cr	[mg/kg suš.]	47	48	7,72	9,39	13,30
Beroun	Cu	[mg/kg suš.]	147	148	2,76	3,61	4,54
Kroměříž	Cu	[mg/kg suš.]	259	258	7,39	6,13	9,60
Beroun	Hg	[mg/kg suš.]	1,50	1,52	7,71	7,67	10,87
Kroměříž	Hg	[mg/kg suš.]	2,82	2,85	7,18	7,54	10,43
Beroun	Ni	[mg/kg suš.]	24,9	24,9	7,06	9,94	12,19
Kroměříž	Ni	[mg/kg suš.]	32,4	32,6	7,89	5,78	9,78
Beroun	Pb	[mg/kg suš.]	30,1	29,9	2,70	5,13	5,80
Kroměříž	Pb	[mg/kg suš.]	54,1	54,6	9,24	8,54	12,58
Beroun	Zn	[mg/kg]	719	721	3,22	3,70	4,91
Kroměříž	Zn	[mg/kg]	1154	1168	5,2	6,90	8,64
Beroun	Ztráta žiháním	[%]	67,6	67,6	0,49	0,54	0,78
Kroměříž	Ztráta žiháním	[%]	57,1	56,8	5,58	2,11	5,97
Beroun	Celkový dusík	[%]	5,78	5,78	2,99	2,55	3,93
Kroměříž	Celkový dusík	[%]	4,51	3,80	20,45	3,74	20,79
Beroun	Vápník	[g/kg suš.]	34,0	34,4	5,12	4,95	7,12
Kroměříž	Vápník	[g/kg suš.]	25,3	25,1	16,73	7,94	18,53
Beroun	Hořčík	[g/kg suš.]	4,77	4,80	1,66	4,74	5,02
Kroměříž	Hořčík	[g/kg suš.]	3,17	3,18	6,13	8,33	10,34
Beroun	Draslík	[g/kg suš.]	3,98	4,15	5,66	5,20	7,69
Kroměříž	Draslík	[g/kg suš.]	1,87	2,04	4,66	5,30	7,06
Beroun	Fosfor	[g/kg suš.]	26,7	26,6	2,45	5,41	5,94
Kroměříž	Fosfor	[g/kg suš.]	26,99	26,79	11,04	9,33	14,46
Beroun	pH kalu	[-]	7,5	7,5	1,59	0,15	1,59
Kroměříž	pH kalu	[-]	7,8	7,8	9,26	1,39	9,36
Beroun	AOX	[mg/kg suš.]	290	313	4,48	7,55	8,78
Kroměříž	AOX	[mg/kg suš.]	733	734	8,04	10,94	13,58
Beroun	Sušina	[%]	16,5	16,5	2,16	1,25	2,50
Kroměříž	Sušina	[%]	20,5	19,6	8,27	3,46	8,97

\* ISO 13528, Hamplův test, \*\* koncentrace vypočítána z RANOVA

Tabulka 7: Porovnání výsledků odebraných účastníky a výsledky kontrolního vzorku

Lokalita	Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	Kontrolní vzorek	Rozdíl	Referenční vzorek	Referenční hodnota RM	Rozdíl
					[%]			[%]
Beroun	As	[mg/kg suš.]	4,04	3,96	2,02	6,84	8,6	-20,47
Kroměříž	As	[mg/kg suš.]	5,33	5,30	0,57	7,00	8,6	-18,60
Beroun	Cd	[mg/kg suš.]	0,91	0,88	3,41	4,97	6,3	-21,11
Kroměříž	Cd	[mg/kg suš.]	1,22	1,21	0,83	5,41	6,3	-14,13
Beroun	Cr	[mg/kg suš.]	47	46	2,17	86	90	-4,44
Kroměříž	Cr	[mg/kg suš.]	47	49	-4,08	88	90	-2,22
Beroun	Cu	[mg/kg suš.]	147	149	-1,34	326	376	-13,30
Kroměříž	Cu	[mg/kg suš.]	259	265	-2,26	320	376	-14,89
Beroun	Hg	[mg/kg suš.]	1,5	1,55	-3,23	5,23	4,14	26,33
Kroměříž	Hg	[mg/kg suš.]	2,82	2,88	-2,08	5,1	4,14	23,19
Beroun	Ni	[mg/kg suš.]	24,9	24,2	2,89	47,3	49	-3,47
Kroměříž	Ni	[mg/kg suš.]	32,4	32,1	0,93	44,2	49	-9,80
Beroun	Pb	[mg/kg suš.]	30,1	30,6	-1,63	99,2	100	-0,80
Kroměříž	Pb	[mg/kg suš.]	54,1	54,7	-1,10	95	100	-5,00
Beroun	Zn	[mg/kg suš.]	719	707	1,70	1054	1125	-6,31
Kroměříž	Zn	[mg/kg suš.]	1154	1197	-3,59	1082	1125	-3,82
Beroun	Ztráta žiháním	[%]	67,6	67,7	-0,15	-	-	-
Kroměříž	Ztráta žiháním	[%]	57,1	59,5	-4,03	-	-	-
Beroun	Celkový dusík	[%]	5,78	5,88	-1,70	-	-	-
Kroměříž	Celkový dusík	[%]	4,51	4,78	-5,65	-	-	-
Beroun	Vápník	[g/kg suš.]	34,0	33,6	1,28	-	-	-
Kroměříž	Vápník	[g/kg suš.]	25,3	21,1	19,96	-	-	-
Beroun	Hořčík	[g/kg suš.]	4,77	4,75	0,42	-	-	-
Kroměříž	Hořčík	[g/kg suš.]	3,17	3,28	-3,35	-	-	-
Beroun	Draslík	[g/kg suš.]	3,98	3,83	3,92	-	-	-
Kroměříž	Draslík	[g/kg suš.]	1,87	1,88	-0,53	-	-	-
Beroun	Fosfor	[g/kg suš.]	26,7	25,9	3,09	-	-	-
Kroměříž	Fosfor	[g/kg suš.]	26,99	26,26	2,78	-	-	-
Beroun	pH kalu	[-]	7,5	7,6	-1,32	-	-	-
Kroměříž	pH kalu	[-]	7,8	7,6	2,63	-	-	-
Beroun	AOX	[mg/kg suš.]	290	287	1,05	-	-	-
Kroměříž	AOX	[mg/kg suš.]	733	748	-2,01	-	-	-
Beroun	Sušina	[%]	16,5	16,6	-0,60	-	-	-
Kroměříž	Sušina	[%]	20,5	18,2	12,64	-	-	-

Koncentrace v kontrolním vzorku byla určena jako robustní průměr po vyloučení odlehlých výsledků, stejně jako v referenčním vzorku. Ukazatele PCB nebyly hodnoceny pro nízkou koncentraci na obou objektech. Výsledky z PT z programů PT/CHA/3 u PCB jsou uvedeny v příloze 8.

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/OV/1/2016 (Kroměříž) a PT/S/O/2/2016 (Beroun)

Lokalita	Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U' celková (ANOVA)	U' celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/O/X/2016)	U' max (lab) (PT/S/O/X/2016)	U' průměr (lab) (PT/S/O/X/2016)	U' celková (2011)
				[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
Beroun	As	[mg/kg suš.]	4,04	22,86	15,96	6,6	38,5	20,2	31,8
Kroměříž	As	[mg/kg suš.]	5,33	11,83	12,49	8,2	26,2	17,4	-
Beroun	Cd	[mg/kg suš.]	0,91	12,33	11,80	2,2	30,8	18,7	29,4
Kroměříž	Cd	[mg/kg suš.]	1,22	17,61	17,21	13,0	40,6	21,6	-
Beroun	Cr	[mg/kg suš.]	47	12,85	9,71	4,1	53,1	18,4	17,1
Kroměříž	Cr	[mg/kg suš.]	47	18,54	13,30	6,5	23,9	17,4	-
Beroun	Cu	[mg/kg]	147	5,26	4,54	4,1	26,5	17,0	24,2
Kroměříž	Cu	[mg/kg]	259	9,59	9,60	8,8	21,6	16,0	22,9
Beroun	Hg	[mg/kg]	1,50	22,13	10,87	6,0	28,2	19,5	38,9
Kroměříž	Hg	[mg/kg]	2,82	11,72	10,43	11,6	36,7	20,9	32,1
Beroun	Ni	[mg/kg]	24,9	12,62	12,19	4,4	56,6	19,5	29,8
Kroměříž	Ni	[mg/kg]	32,4	17,19	9,78	8,5	22,3	16,8	18,6
Beroun	Pb	[mg/kg suš.]	30,1	7,47	5,80	2,7	28,2	16,9	17,2
Kroměříž	Pb	[mg/kg suš.]	54,1	11,63	12,58	8,7	23,9	17,8	16,9
Beroun	Zn	[mg/kg]	719	6,56	4,91	2,8	28,3	17,3	9,8
Kroměříž	Zn	[mg/kg]	1154	8,73	8,64	7,4	21,8	16,3	7,2
Beroun	Ztráta žiháním	[%]	67,6	1,41	0,78	5,0	20,1	11,7	-
Kroměříž	Ztráta žiháním	[%]	57,1	9,15	5,97	0,9	15,5	8,3	-
Beroun	Celkový dusík	[%]	5,78	18,24	3,93	1,9	33,6	16,2	-
Kroměříž	Celkový dusík	[%]	4,51	18,47	20,79	4,2	11,4	7,5	-
Beroun	Vápník	[g/kg suš.]	34,0	12,00	7,12	9,6	25,6	16,6	-
Kroměříž	Vápník	[g/kg suš.]	25,3	22,98	18,53	5,8	20,1	15,9	-
Beroun	Hořčík	[g/kg suš.]	4,77	7,88	5,02	8,8	22,6	15,9	-
Kroměříž	Hořčík	[g/kg suš.]	3,17	10,53	10,34	5,7	22,4	14,5	-
Beroun	Draslík	[g/kg]	3,98	8,64	7,69	8,1	27,0	16,7	-
Kroměříž	Draslík	[g/kg]	1,87	18,67	7,06	9,8	20,3	15,6	-
Beroun	Fosfor	[g/kg suš.]	26,70	7,80	5,94	10,2	24,1	16,9	-
Kroměříž	Fosfor	[g/kg suš.]	26,99	12,66	14,46	7,0	26,0	18,3	-
Beroun	pH kalu	[-]	7,5	2,40	1,59	1,3	4,0	1,3	-
Kroměříž	pH kalu	[-]	7,8	11,25	9,36	0,7	5,1	2,5	-
Beroun	AOX	[mg/kg]	290	9,80	8,78	9,1	53,1	25,4	36,7
Kroměříž	AOX	[mg/kg]	733	16,65	13,58	15,5	42,7	28,7	-
Beroun	Sušina	[%]	16,5	3,81	2,50	0,6	20,0	7,9	-
Kroměříž	Sušina	[%]	20,5	10,08	8,97	2,0	12,6	7,7	-

V tabulce 9 je porovnání vypočítaných nejistot i s rokem 2011 na podobné koncentrační úrovni.



## 6. ZÁVĚRY

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků z PT/CHA/3/2016, programů zkoušení způsobilosti pro čistírenské kaly PT/S/O/1/2016 a PT/S/O/2/2016, dále výsledků z PT 2012 až 2016.

Z provedení experimentu lze konstatovat následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je podstatně nižší, než je v současné době udávána laboratořemi i v porovnání s rokem 2011,
- matrice čistírenský kal (upravený kal, který je používán na zemědělské půdy) je velmi homogenní materiál, a proto nejistota odběru je ve většině případů menší nebo stejná než nejistota analýzy,
- porovnání rozdílu robustních průměru z PT a kontrolního vzorku byl do 5 % (kromě Ca v Kroměříži, kde došlo zřejmě k vápnění kalu). Kontrolní vzorky byly dobře zhomogenizované a vzorkovací skupiny správně odebíraly vzorek čistírenského kalu.
- porovnání rozdílu robustních průměru z PT a referenčního vzorku jsou stejné u obou programů. Laboratoře u As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn vykazovaly nižší hodnoty než RM (do - 20 % - As, Cd, Cu). Naopak u Hg laboratoře uváděly vyšší výsledky u obou programů (nad + 20 %).
- porovnáním výsledků zpracovaných ANOVOU a RANOVOU se potvrdilo, že robustní metody by se neměly používat, když se objevují zřetelné odlehle výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných případů (celkový dusík)
- laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty stanovení, což je znevýhodňuje oproti laboratořím s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“
- laboratoře v převážné části nemají zpracované nejistoty pro různé koncentrační úrovně analytů, nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá,
- nejvyšší nejistoty byly u parametrů arzenu, kadmia, chromu, Hg, niklu, celkového dusíku, vápníku, draslíku,
- studie ukázala, že hodnoty získané z vyhodnocení výsledků PT pomocí  $V_{CR}$  jsou vyšší, než hodnoty uváděný jednotlivými účastníky PT. Tyto hodnoty lze využít pro tvorbu maximálních legislativních hodnot nejistot.
- z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.
- pro provedení vzorkování je velmi důležitý plán vzorkování, který zahrnuje účel, pro jaký je vzorkování prováděno.

### Zjištění:

- celková rozšířená nejistota uváděná akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro odebraný vzorek čistírenského kalu vzorkovacími skupinami, pro vzorek čistírenského kalu, který připravil poskytovatel programu zkoušení způsobilosti a pro vzorek referenčního materiálu. Laboratoře provádějící analýzy tohoto vzorku tedy obecně neuvažují nejistoty odběru vzorků.
- nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá,

- nejistota vypočítaná z mezilaboratorního experimentu je pro většinu analytů významně nižší než nejistota uváděná laboratoří,
- z hlediska dalšího zlepšování laboratoří je vhodné se zaměřit na následující ukazatele: celkový dusík, vápník, pH.

Jako hlavní přínos vyhodnocení nejistot pomocí PT lze uvádět:

- robustnost souboru dat – různé techniky odběru, různé analytické techniky pro stanovení analytů využitelné pro zkušební laboratoře,
- nejistoty vypočítané s využitím dat PRM VII/7/16 jsou použitelné pro reálné stanovení nejistot sledovaných ukazatelů a v porovnání s výsledky úkolu PRM VIII/7/11 jsou u některých parametrů nižší (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb), což souvisí s lepším zvládnutým procesem vzorkování i zlepšení analytických postupů.

## 8. LITERATURA

- [1] EURACHEM ČR: Kvalimetrie 15, Nejistota měření vyplývající z odběrů, Příručka EURACHEM / CITAC / EUROLAB / Nordtest / UK RSC Analytical Methods Committee, Praha 2008.
- [2] EUROLAB-CZ: Technická zpráva č. 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot, Praha 2008.
- [3] NORDTEST Technical Report 604: Uncertainty from sampling. NORDTEST 2007.
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). 2. Vydání, Geneva 1995.
- [5] TNI 01 4109-3 Pokyn pro vyjádření nejistoty měření. ČNI, Praha 2011.
- [6] NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories NORDTEST 2003.
- [7] ČSN ISO 21748 – Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a pravdivosti při odhadování nejistoty – ÚNMZ, srpen 2012
- [8] CSLab, spol. s r.o.: Zprávy z PT, Praha 2012 - 2016



V Praze, dne 7. 11. 2016

Ing. Alena Nižnanská