

Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2018

Zpráva pro závěrečnou oponenturu (31.10.2018)

Číslo úkolu: VIII/18/18

Název úkolu: PŘÍPADOVÁ STUDIE ZPŮSOBU PŘÍPRAVY MATRICOVÉHO KANDIDÁTSKÉHO RM (PŮDY, KALY) METODOU PŘÍDAVKU („SPIKOVÁNÍ“) SLEDOVANÝCH UKAZATELŮ. OVĚŘENÍ VHODNOSTI PŘÍPRAVY RM TÍMTO ZPŮSOBEM.

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

Řešitel: ANALYTIKA, SPOL. S R.O.

Vypracoval: Mgr. Petr Šmejkal, Miroslav Valenta,
Ing. Daniela Weisserová, Doc.RNDr. Václav Sychra, CSc.

Schválil: Ing. Daniela Weisserová

Datum: 26.10.2018

Rozdělovník: 2x ÚNMZ
1x řešitel
1x oponenti

VÝTISK Č.

Obsah

Obsah.....	2
1. Úvod.....	3
2. Shrnutí informací z průběžné oponentury [1]	4
2.1. Materiály obdobného složení či matrice.....	4
2.2. Příprava materiálů čistírenského kalu.....	5
2.3. Posouzení homogenity testovaných materiálů	6
3. Popis řešení úkolu a dosažené výsledky	9
3.1. Porovnání homogenity mědi.....	9
3.2. Posouzení krátkodobé isochronní stability materiálů.....	11
3.2.1. Zvolený model posouzení stability	11
3.2.2. Výsledky isochronního posouzení stability.....	13
4. Shrnutí výsledků celého projektu	18
5. Závěr.....	18
6. Literatura	18

1. Úvod

Předkládaný úkol je součástí Programu rozvoje metrologie 2018. Příprava matricových referenčních materiálů (zejména s pevnou maticí) vhodných pro daný účel, tj. s obsahem všech požadovaných analytů na přibližné požadované úrovni koncentrace je, až na malé výjimky (většina typů vod, některé kapalné potraviny), složitá záležitost, pokud chce výrobce použít původní přírodní materiál (např. půdu, sediment atp.). V celé řadě případů se totiž nepodaří získat vhodný přírodní materiál, který by v plném rozsahu vyhovoval požadavkům pro daný účel. V takových případech se nabízí možnost získání vhodného materiálu mísením dvou nebo více přírodních materiálů o stejné maticí (ale s různými analyty o různých koncentracích), nebo přidáním potřebného množství příslušného analytu tzv. „spikování“, tj. nějakou chemickou operací pomocí čistých chemikálií, standardních roztoků atp. S mísením několika pevných nebo kapalných materiálů, respektive se „spikování“, stoupá riziko nehomogenity výsledného produktu. Posuzování homogenity a stability je v těchto případech zcela zásadní operací, která rozhoduje o použitelnosti příslušného kandidátského RM (CRM) [1].

V průběžné zprávě ze dne 11.7.2018 bylo konstatováno, že oba zkoumané materiály jsou homogenní pro testované organické analyty, a proto se může pokračovat v dílčích úkolech. Jedním z úkolů bylo i potvrzení homogenity obou materiálů na vybraném anorganickém analytu (Cu).

Předkládaná zpráva k závěrečné oponentuře úkolu posuzuje isochronní krátkodobou (transportní) stabilitu obou typů studovaných materiálů a taktéž shrnuje veškeré výsledky provedené v rámci tohoto úkolu v období březen-říjen 2018.

2. Shrnutí informací z průběžné oponentury [1]

2.1. Materiály obdobného složení či matrice

Při hledání v databázích referenčních materiálů nebo na stránkách výrobců se nám nepodařilo nalézt odpadní kal spikovaný PCB a/nebo PAU. Našli jsme několik materiálů odpadního kalu, sedimentů a půdy. U některých z nich je veřejně dostupná certifikační zpráva, kde lze zjistit podrobnosti o homogenitě a stabilitě materiálů. Výrobce NIST nám na žádost o poskytnutí certifikační zprávy odpověděl, že je to jejich interní dokument, a proto nám ho neposkytnou. Z tohoto důvodu neznáme detaily o posuzování homogenity a stability referenčních materiálů (SRM 1939a-PCB v říčním sedimentu, SRM 1941b-PCB a PAU v přístavním sedimentu, SRM 1944-PCB, PAU a pesticidy v mořském sedimentu). Materiály od IAEA neobsahují ve své zprávě žádné relevantní informace o provádění homogenity a stability, pouze jednu větu, že materiál je homogenní. Jedná se např. o materiál IAEA 417- PCB a PAU v sedimentu. Zprávy od zaniklé firmy RTC se nám nepodařilo dohledat, jedná se o materiály RTC-CNS312-050-PCB, PAU a pesticidy v kalu, RTC-CNS391-050-PCB, PAU a pesticidy v sedimentu.

Všechny námi prostudované referenční materiály byly vyhodnoceny jako homogenní a nenalezli jsme v nich žádné pevně dané kritérium, při jehož překročení je materiál již považován za nehomogenní.

Níže je uveden výčet prostudovaných materiálů:

- CRM 392 od BCR - PCB v odpadním kalu [3]
- CRM 524 od BCR - PAU v kontaminované půdě [4]
- CRM 677 od BCR - dioxiny a polychlorodibenzofurany v odpadním kalu [5]
- CC007a od ERM - chlorované pesticidy v půdě [6]
- CRM 535 od BCR - PAU v přístavním sedimentu [7]
- CRM 536 od BCR - PCB v přístavním sedimentu [8]
- BAM u013b - PAU v půdě [9]
- BAM u019 - PCB v půdě [10]
- LGC 6184 - PCB v odpadním kalu [11]
- LGC 6182 - PAU v odpadním kalu [12]
- LGC 6115 - PCB a PAU v půdě [13]

Obecně lze říct, že variační koeficient stanovení mezi lahvičkami (CV) se nejčastěji pohybuje v rozmezí 5-15% a hodnota u_{bb} od 2 do 6%. Jedno z možných kritérií pro homogenitu může být příspěvek nejistoty homogenity k celkové nejistotě, který by neměl přesáhnout jednu třetinu. Celková nejistota u nespikovaných materiálů obdobného typu se nejčastěji pohybuje v rozmezí 6-25%.

Na ukázkou uvádíme dvě tabulky (Obr.1 a 2) s vyhodnocením homogenity.

Obr. 1. Vyhodnocení homogenity pro CRM BCR 392

Table 3. The within and between bottle homogeneity for the CB content of the dried sewage sludge (CRM 392)

Determinand IUPAC No	Within bottle ^a			Between bottle ^b CV (%)
	bottle 1 CV (%)	bottle 2 CV (%)	bottle 3 CV (%)	
CB 28	9.9	5.6	6.8	8.1
CB 52	8.2	7.6	7.9	6.7
CB 101	5.7	6.3	5.9	6.1
CB 118	6.6	7.0	8.4	6.7
CB 138	3.5	4.4	6.8	5.9
CB 153	7.8	5.0	5.0	5.1
CB 180	11.0	11.0	10.0	8.3

^a 5 replicate determinations on each bottle

^b 1 determination on each of 15 bottles

Obr. 2. Vyhodnocení homogenity pro CRM BCR 677

Table 4.1. : WITHIN AND BETWEEN BOTTLE HOMOGENEITY STUDY OF BCR 677

COMPONENT		Within bottle CV (%)		Between bottles CV (%)	u _{bb} (%)	u [*] _{bb} (%)
		Bottle 1699 n = 5	Bottle 4139 n = 5			
D48	2,3,7,8-T4CDD	6.62	9.88	3.87		6.94
D54	1,2,3,7,8-P5CDD	9.33	6.01	1.38		6.45
D66	1,2,3,4,7,8-H6CDD	11.72	14.14	3.73		10.87
D67	1,2,3,6,7,8-H6CDD	4.58	4.44	1.17		3.79
D70	1,2,3,7,8,9-H6CDF	6.53	7.67	2.90		5.97
D73	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	4.70	8.12	2.54		5.39
D75	O8CDD	5.99	14.53	1.14		8.63
F83	2,3,7,8-T4CDF	9.34	7.03	4.47		6.88
F94	1,2,3,7,8-P5CDF	15.25	24.81	12.29		16.84
F114	2,3,4,7,8-P5CDF	4.49	5.50	9.67	8.28	4.20
F118	1,2,3,4,7,8-H6CDF	5.36	5.40	1.14		4.52
F121	1,2,3,6,7,8-H6CDF	7.67	5.92	2.77		5.71
F124	1,2,3,7,8,9-H6CDF	5.66	5.86	3.98		4.84
F130	2,3,4,6,7,8-H6CDF	3.62	10.48	10.48	7.75	5.93
F131	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	3.80	5.84	0.55		4.05
F134	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	9.53	12.64	2.38		9.32
F135	O8CDF	6.60	4.18	4.34		4.53

n = number of determinations

Stabilita sledovaných materiálů byla testována v teplotním rozmezí od -20°C do +40°C u některých materiálů až do +60°C, přičemž teplota -20°C byla referenční a materiály při ní byly považovány za stabilní. Sledování stability probíhá nejčastěji v intervalech 1,3,6,12,24 měsíců.

2.2. Příprava materiálů čistírenského kalu

Na základě předběžných analýz byl vybrán (z portfolia přírodních materiálů, které vlastní ANALYTIKA[®] spol. s r.o.) vhodný čistírenský kal pocházející z Českých Budějovic. Tento kal je vysušený, zhomogenizovaný, nadrcený na velikost částic maximálně 100µm a radiačně ozářený dávkou 25K Gy.

24 kg upraveného materiálu čistírenského kalu bylo rehomogenizováno v uzavřené stavební míchačce a následně rozděleno na dvě poloviny. První polovina byla rozvážena po 40g

do hnědých, skleněných lahvíček o objemu 75 ml. Lahvičky byly označeny štítky (SS-BLANK, 40g, pořadové číslo 1-300).

Druhá polovina odpadního kalu byla „naspikována“ roztokem obsahujícím všechny sledované analyty, jako rozpouštědlo byl použit metanol a měl objem 500 ml. V tabulce č.1. jsou uvedené konkrétní navážky analytů.

Tabulka č.1: Navážky PCB a PAU spikovacího roztoku, objem 500 ml pro 1 kg kalu

Analyt	Navážky analytů v mg
PCB 28	310,6
PCB 101	404,5
PCB 138	298,2
PCB 153	275,0
PCB 180	398,5
Benzo(a)pyrene	1143
Benzo(b)fluoranthén	2124
Fenantren	3004
Benzo(k)fluoranten	951
Chrysen	2078
Pyren	3445

Postup úpravy spikováním:

12 kg odpadního kalu bylo rozděleno na dvanáct částí po 1 kg, každá část byla přesypána do skleněné nádoby a „naspikována“ 1/12 spikovacího roztoku smíchaným s 200 ml metanolu. Po promíchání bylo k odpadnímu kalu přidáváno 600 ml metanolu k vytvoření homogenní kašovitě hmoty. Kal byl v přikrytých mísách ponechán do druhého dne za občasných míchání a poté byl přelit na plechy, kde byl sušen za laboratorní teploty. Během sušení se postupně roztíraly vzniklé hrudky, aby se docílilo původní jemnosti materiálu. Vysušený kal byl přesypán po 2 kg do 2,5 l skleněných lahví. Lahve byly umístěny do rotační třepačky na 3 hodiny při rychlosti 25 otáček za minutu. Poté byl kal z lahví přesypán do stavební míchačky a homogenizován po dobu 12 hodin. Následně byl kal rozvážen po 40 g do hnědých skleněných lahvíček o objemu 75 ml. Lahvičky byly označeny štítky (SS-SPIKE, 40g, pořadové číslo 1-300).

Z každé sady lahvíček bylo náhodně vybráno 12 kusů (4 kusy z každého sta lahvíček) pro následné posouzení homogenity. Všechny lahvíčky byly převezeny do firmy Bioster, s.r.o., kde byla provedena stabilizace materiálu v homogenním radiačním poli dávkou 25 Kgy.

Následně byly lahvíčky vybrané pro posouzení homogenity odeslány k analýze do akreditované zkušební laboratoře (subjekt č.1266) Laboratoř Morava.

2.3. Posouzení homogenity testovaných materiálů

Primární data z Laboratoře Morava byla vyhodnocena pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu ANOVA a jejich shrnutí je prezentováno v následujících tabulkách.

Tabulka č.2: Souhrn statistických dat pro nespikovaný kal

analyt	F	S _{mv}	S _{opak}	S _{mv} [%]	S _{opak} [%]
PCB 28	2,65	0,63	0,85	4,26	5,75
PCB 101	3,23	0,43	0,50	2,15	2,49
PCB 138	1,84	0,59	1,11	1,35	2,54
PCB 153	2,86	1,15	1,45	2,17	2,74
PCB 180	1,70	0,78	1,62	1,09	2,27
benzo(a)pyren	3,67	0,042	0,045	2,66	2,81
benzo(b)fluoranthen	2,42	0,041	0,059	1,48	2,13
phenanthren	7,17	0,096	0,067	2,59	1,80
benzo(k)fluoranthen	4,40	0,047	0,044	3,94	3,70
chrysen	4,56	0,059	0,054	2,80	2,57
pyren	5,26	0,089	0,075	2,01	1,69

U PCB jsou hodnoty S_{mv}, S_{opak} v µg/kg a u PAU v mg/kg.

Tabulka č.3: Souhrn statistických dat pro spikovaný kal.

analyt	F	S _{mv}	S _{opak}	S _{mv} [%]	S _{opak} [%]
PCB 28	22,1	14,53	5,48	6,64	2,50
PCB 101	26,7	13,13	4,48	5,38	1,84
PCB 138	15,3	11,34	5,19	4,74	2,17
PCB 153	20,0	11,09	4,41	4,28	1,70
PCB 180	28,2	17,03	5,66	5,03	1,67
benzo(a)pyren	9,7	0,091	0,053	3,80	2,23
benzo(b)fluoranthen	22,9	0,150	0,055	3,81	1,41
phenanthren	20,7	0,127	0,049	2,32	0,91
benzo(k)fluoranthen	6,1	0,060	0,046	3,10	2,38
chrysen	9,9	0,084	0,049	2,08	1,21
pyren	8,0	0,086	0,056	1,39	0,91

PCB jsou hodnoty smv, sopak v µg/kg a u PAU v mg/kg

Tabulka č.4: Průměry klíčových ukazatelů ze všech analytů

Nespikovaný kal		Spikovaný kal	
Ø S _{mv}	Ø S _{opak}	Ø S _{mv}	Ø S _{opak}
2,22 %	2,47 %	3,59 %	1,64 %

Ø S_{mv} a Ø S_{opak} jsou aritmetické průměry ze všech S_{mv} a S_{opak} s výjimkou PCB 28.

Výsledky analýzy pro analyt PCB 28 nejsou zahrnuty z důvodu vysokého obsahu síry v matici odpadního kalu. Síra zanáší kolonu při analýze PCB a u kongenerů nižších než PCB 50 interferuje výsledky. Z tohoto důvodu jsou S_{mv} a S_{opak} u obou materiálů nejvyšší právě u analytu PCB 28.

Minimální rozdíl Ø S_{mv} a Ø S_{opak} u nespikovaného kalu svědčí o tom, že příspěvek mezilahvičkové heterogenity je téměř bezvýznamný (max. 2,5 %). Příspěvek nejistoty způsobené nehomogenitou lze u nespikovaného kalu taxativně nastavit na hodnotu 2,5 %.

Větší rozdíl hodnot Ø S_{mv} a Ø S_{opak} u spikovaného kalu svědčí o určité nehomogenitě mezi lahvičkami, příspěvek mezilahvičkové heterogenity je max. 3,5 %. O vyšší nehomogenitě materiálu svědčí i vyšší hodnoty F. Vyhodnocení homogenity je však u takto složitěho materiálu

pouze podle hodnoty F zavádějící. Příspěvek nejistoty způsobený nehomogenitou lze u spikovaného kalu taxativně nastavit na hodnotu 3,5 %. Vyšší hodnota s_{mv} spikovaného materiálu je velmi pravděpodobně způsobena méně sofistikovaným způsobem homogenizace oproti původnímu materiálu (průmyslová turbule versus stavební míchačka).

Jestliže cílová nejistota stanovení hodnoty měřené veličiny bude nastavena tak, aby vyhovovala pro daný účel, což je pro danou matici a analyty obvykle v rozmezí 6-10%, potom hodnoty s_{opak} vyhovují v obou případech ideálnímu požadavku, aby

$$\frac{s_{opak}}{\sqrt{n}} \leq \frac{u_{trg}}{3}, \text{ kde } n \text{ je počet aliquotů odebraných z každé jednotky měření.}$$

A rovněž, taxativně nastavené hodnoty příspěvků nejistoty homogenity jsou výrazně nižší než hodnota u_{trg} kdy $u_{trg} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2}$.

Z výše uvedených důvodů lze konstatovat, že homogenita obou materiálů je dostačující.

3. Popis řešení úkolu a dosažené výsledky

3.1. Porovnání homogenity mědi

Homogenita vybraného anorganické analytu byla provedena ve stejných lahvičkách jako u organických analytů, pomocí lučavkového výluhu dle postupu uvedeného v normě ISO 11466 [2].

Stanovení zkoumaného analytu (Cu) ve výluzích bylo provedeno metodou AAS ve Zkušební laboratoři Radlík společnosti Analytika, spol. s r.o.

Navážka materiálu potřebného na výluh byla 3 g. Primární data byla vyhodnocena pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu ANOVA a jsou prezentována v následujících tabulkách.

Tabulka č.5: Posouzení homogenity mědi ve spikovaném kalu v mg/kg

lahvička	analýza 1	analýza 2	analýza 3
34	6,03	5,93	5,93
49	5,98	5,88	6,06
92	5,99	5,91	5,94
111	5,94	5,92	6,00
115	5,70	6,11	6,05
132	5,99	6,06	6,02
176	6,08	5,73	6,09
181	6,05	6,01	5,89
207	5,72	5,72	6,00
240	5,91	6,01	5,93
272	5,61	5,76	5,88
286	5,68	6,03	5,66

ANOVA

Zdroj variability	SS	st.volnosti	MS	F	F krit
Mezi vzorky	0,25	11	0,023	1,32	2,22
Mezi analýzami	0,41	24	0,017		
Celkem	0,66	35			

S_{mv}	0,04
S_{opak}	0,13

kde s_{mv} je směrodatná odchylka mezi vzorky:

$$s_{mv} = \sqrt{\frac{|MS_{mezi\ vzorky} - MS_{mezi\ analýzami}|}{n_0}}$$

s_{opak} je hodnota směrodatné odchylky opakovatelnosti:

$$s_r = \sqrt{MS_{mezi\ analýzami}}$$

Tabulka č.6: Posouzení homogenity mědi v nespikovaném kalu v mg/kg

<i>lahvička</i>	<i>analýza 1</i>	<i>analýza 2</i>	<i>analýza 3</i>
6	6,60	6,62	6,42
42	6,36	6,33	6,28
55	6,69	6,48	6,56
70	6,58	6,35	6,62
107	6,35	6,35	6,54
145	6,31	6,38	6,35
164	6,45	6,30	6,50
181	6,35	6,58	6,38
203	6,38	6,30	6,54
231	6,51	6,54	6,38
273	6,30	6,42	6,28
298	6,48	6,24	6,34

ANOVA

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>F krit</i>
Mezi vzorky	0,24	11	0,022	2,02	2,22
Mezi analýzami	0,26	24	0,011		
Celkem	0,49	35			

S_{mv}	0,06
S_{opak}	0,10

Z porovnání výsledků obou materiálů vyplývá, že jejich homogenita je dostatečná. U obou materiálů je hodnota $F < F_{krit}$. Taktéž hodnoty S_{mv} a S_{opak} jsou u obou materiálů srovnatelné a velmi nízké. Absolutní naměřená hodnota mědi u spikovaného materiálu je přibližně o 8% nižší než u nespikovaného materiálu. Vzhledem ke složitosti matrice odpadního kalu je velmi obtížné s určitostí říci čím je to způsobeno. Jedním z možných důvodů mohou být různé způsoby navázání mědi v odpadním kalu před spikováním a po spikování materiálu. Tyto změny mohou být spojeny se změnou skupenství materiálu během spikování, kdy se suchý materiál promění v “polotekutý materiál” a následně se opět vysuší.

Na základě této zkušenosti bude nutné u dalších obdobných materiálů testovat homogenitu na více anorganických analytech, aby byl tento jev podrobněji prozkoumán. Pokud budou v budoucnu připravovány referenční materiály spikováním organických materiálů, bude vhodné kontrolovat koncentraci anorganických analytů ve výsledném materiálu, nejen před spikováním.

3.2. Posouzení krátkodobé isochronní stability materiálů

3.2.1. Zvolený model posouzení stability

Cílem posuzování stability je odhalit jakékoliv změny přiřazených (certifikovaných) hodnot vlastností vyrobeného referenčního materiálu v závislosti na čase vyvolaných podmínkami, kterým je materiál v praxi vystaven, např. při dopravě a dlouhodobém skladování u uživatele. Posuzování stability referenčního materiálu musí vést k rozhodnutí, zda zjištěný stupeň stability je vhodný pro daný účel. Měl by se vzít v úvahu charakter a vlastnosti posuzovaného materiálu

Pro posouzení krátkodobé stability jsme zvolili isochronní model posouzení, který je popsán v ISO GUIDE 35 [3]. Isochronní model označuje skutečnost, že se všechna měření (na všech vybraných jednotkách balení) provádějí ve stejný čas za podmínek opakovatelnosti. Isochronní model se používá zejména při tzv. zrychleném testu krátkodobé stability, který umožňuje např. simulování extrémních podmínek při dopravě referenčního materiálu (např. sledování teplotní degradace). Výsledky takového testu umožňují zpětně definovat optimální podmínky pro jeho dopravu a skladování. Stabilita materiálů byla posuzována při teplotě -20°C , 5°C , 20°C a 40°C v čase $t=0,2,4,8$ týdnů. Při každé teplotě a čase byly změřeny 3 lahvičky se vzorkem.

Isochronní test probíhal následovně: Od každého materiálu bylo náhodně vybráno 30 lahviček, z nichž vždy tři byly na začátku experimentu vloženy do mrazničky při $T=-20^{\circ}\text{C}$. Předpokládá se, že při této teplotě je většina referenčních materiálů stabilních. Poté bylo uloženo vždy 9 jednotek balení do prostředí s odpovídající teplotou (lednice $T=5^{\circ}\text{C}$, termostat $T=20^{\circ}\text{C}$ a 40°C). V čase t_i se vždy 3 jednotky balení uložené při všech zvolených teplotách (tj. 9 jednotek balení) přemístilo do mrazničky ($T=-20^{\circ}\text{C}$). Po ukončení experimentu byly všechny lahvičky uloženy v mrazničce. Všech 60 lahviček bylo najednou převezeno do Laboratoře Morava, kde byly analyzovány za podmínek opakovatelnosti následujícím, níže uvedeným, způsobem.

Extrakce pro analýzu PCB: Navážka 1 g vzorku se ve 40 ml vialce přelila směsí rozpouštědel n-hexanu a acetonu (7:3) a nechala se 10 minut působit. Následovala sonifikace po dobu 20 minut za občasného protřepání směsi. Roztok se nechal jeden den odstát a následně z něj byly odebrány 2 ml extraktu. Dále bylo provedeno čištění extraktu silikagelem vsádkovým způsobem, tj. extrakt se převedl do zkumavky, do které se přidal 1 g aktivovaného silikagelu (sušený při teplotě 160°C po dobu dvou hodin), protřepal se a nechal stát po dobu 1 hodiny.

Následovalo přečištění koncentrovanou H_2SO_4 , tj. k extraktu (ve zkumavce se zabroušenou zátkou) se přidaly 2 ml koncentrované kyseliny sírové, směs se protřepala a nechala stát do druhého dne

Poté se odebral 1 ml extraktu (nad kyselinou sírovou), který se analyzoval na plynovém chromatografu Agilent 4890 s detektorem elektronového záhytu.

Extrakce pro analýzu PAU: Navážka 1g vzorku se ve 40 ml vialce přelila směsí rozpouštědel n-hexanu a acetonu (7:3) a nechala se 10 minut působit. Následovala sonifikace po dobu 20 minut za občasného protřepání směsi. Poté se nechal roztok jeden den odstát. Následně byl 1 ml odebraného extraktu odfouknut do poslední kapky, která byla rozpuštěna ve 100 μl metanolu a analyzována na HPLC Knauer smart line s fluorescenčním detektorem.

Získaná data byla zpracována následujícím, níže uvedeným, způsobem:

Spočítali se průměrné hodnoty $\bar{X}_{T,t}$ a byla spočítána hodnota R pro každý analyt, teplotu a čas. V případě referenční teploty -20°C je vzorec následující $R_T = \frac{\bar{X}_T}{\bar{X}_{-20^{\circ}\text{C}}}$. Také byly spočítány

hodnoty $U_{T,t}$ podle vzorce
$$U_{T,t} = \sqrt{\frac{RSD_{(t,T)}^2}{n_{t,T}} + \frac{RSD_{(t,-20^{\circ}\text{C})}^2}{n_{(t,-20^{\circ}\text{C})}}} \times \frac{R_{T,t}}{100}$$

kde $n \dots$ je počet měřených jednotek balení při každé teplotě ($n=3$).

Poměr R by měl být v ideálním případě roven jedné (v praxi se díky příslušným nejistotám jednotce pouze blíží). Hodnota „1“ by měla vždy ležet v intervalu $R \pm 2U$. Pokud tomu tak je, je možné považovat referenční materiál (s 95% pravděpodobností), při teplotě T a v čase t, za stabilní. Příspěvek nejistoty krátkodobé stability k celkové nejistotě hmotnostní koncentrace analytu je tudíž zanedbatelný.

3.2.2. Výsledky isochronního posouzení stability

Ve dvou následujících tabulkách jsou uvedeny všechny obdržené výsledky. Na první pohled je zřejmé, že získaná data jsou konzistentní a v absolutních číslech odpovídají hodnotám naměřeným při testování homogenity.

Tabulka č.7: Primární data pro nespikovaný kal

Nespikovaný 5 °C	t₀ (-20 °C)			2 týdny			4 týdny			8 týdnů		
Lahvička č.	16	165	232	43	142	289	62	144	263	47	39	155
Jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PCB 28	0,0148	0,0149	0,0143	0,0143	0,0148	0,0141	0,0145	0,0155	0,0149	0,0149	0,0146	0,0143
PCB 138	0,0434	0,0419	0,0417	0,0430	0,0435	0,0427	0,0431	0,0430	0,0442	0,0413	0,0413	0,0429
PCB 153	0,0506	0,0545	0,0520	0,0520	0,0530	0,0500	0,0535	0,0524	0,0496	0,0519	0,0514	0,0517
PCB 180	0,0723	0,0722	0,0729	0,0707	0,0721	0,0705	0,0731	0,0712	0,0736	0,0728	0,0726	0,0717
Benzo(a)pyren	1,625	1,548	1,537	1,563	1,498	1,539	1,509	1,601	1,511	1,545	1,531	1,524
Benzo(b)fluoranten	2,711	2,660	2,586	2,560	2,626	2,572	2,617	2,656	2,629	2,628	2,620	2,539
Fenatren	3,780	3,771	3,735	3,778	3,759	3,729	3,626	3,725	3,761	3,721	3,670	3,733
Benzo(k)fluoranten	1,225	1,241	1,212	1,218	1,173	1,174	1,159	1,223	1,181	1,174	1,223	1,161
Chrysen	2,112	2,095	2,098	2,060	2,050	2,099	2,045	2,099	2,057	2,083	2,075	2,059
Pyren	4,258	4,339	4,311	4,232	4,278	4,283	4,253	4,248	4,224	4,275	4,269	4,225

Nespikovaný 20 °C	t₀ (-20 °C)			2 týdny			4 týdny			8 týdnů		
Lahvička č.	16	165	232	79	118	207	87	180	226	91	173	243
Jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PCB 28	0,0148	0,0149	0,0143	0,0149	0,0136	0,0151	0,0151	0,0132	0,0147	0,0154	0,0143	0,0145
PCB 138	0,0434	0,0419	0,0417	0,0427	0,0435	0,0421	0,0431	0,0414	0,0412	0,0427	0,0409	0,0421
PCB 153	0,0506	0,0545	0,0520	0,0533	0,0515	0,0549	0,0518	0,0515	0,0507	0,0552	0,0509	0,0519
PCB 180	0,0723	0,0722	0,0729	0,0732	0,0712	0,0720	0,0700	0,0699	0,0693	0,0713	0,0727	0,0690
Benzo(a)pyren	1,625	1,548	1,537	1,518	1,508	1,510	1,556	1,527	1,526	1,529	1,531	1,543
Benzo(b)fluoranten	2,711	2,660	2,586	2,638	2,648	2,605	2,591	2,632	2,614	2,646	2,699	2,690
Fenatren	3,780	3,771	3,735	3,755	3,761	3,693	3,710	3,753	3,746	3,747	3,770	3,862
Benzo(k)fluoranten	1,225	1,241	1,212	1,173	1,169	1,174	1,183	1,222	1,213	1,197	1,202	1,237
Chrysen	2,112	2,095	2,098	2,067	2,097	2,071	2,097	2,100	2,133	2,061	2,033	2,140
Pyren	4,258	4,339	4,311	4,265	4,270	4,237	4,205	4,229	4,251	4,262	4,296	4,268

Nespikovaný 40 °C	t₀ (-20 °C)			2 týdny			4 týdny			8 týdnů		
Lahvička č.	16	165	232	5	131	300	99	168	275	198	211	251
Jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PCB 28	0,0148	0,0149	0,0143	0,0151	0,0147	0,0152	0,0144	0,0150	0,0140	0,0151	0,0137	0,0151
PCB 138	0,0434	0,0419	0,0417	0,0424	0,0435	0,0418	0,0416	0,0425	0,0419	0,0443	0,0426	0,0434
PCB 153	0,0506	0,0545	0,0520	0,0543	0,0528	0,0549	0,0537	0,0549	0,0512	0,0520	0,0538	0,0531
PCB 180	0,0723	0,0722	0,0729	0,0714	0,0694	0,0718	0,0708	0,0709	0,0683	0,0716	0,0710	0,0727
Benzo(a)pyren	1,625	1,548	1,537	1,510	1,540	1,531	1,584	1,548	1,566	1,576	1,567	1,597
Benzo(b)fluoranten	2,711	2,660	2,586	2,633	2,600	2,628	2,647	2,631	2,576	2,656	2,591	2,693
Fenatren	3,780	3,771	3,735	3,771	3,762	3,797	3,783	3,782	3,779	3,770	3,737	3,726
Benzo(k)fluoranten	1,225	1,241	1,212	1,200	1,221	1,191	1,173	1,178	1,203	1,205	1,199	1,215
Chrysen	2,112	2,095	2,098	2,011	2,038	2,014	2,110	2,079	2,084	2,073	2,091	2,132
Pyren	4,258	4,339	4,311	4,288	4,269	4,325	4,271	4,272	4,262	4,220	4,238	4,246

Tabulka č.8: Primární data pro spikovaný kal

Spikovaný 5 °C	t₀ (-20 °C)			2 týdny			4 týdny			8 týdnů		
Lahvička č.	45	170	228	6	77	131	36	100	184	15	88	221
Jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PCB 28	0,235	0,228	0,234	0,232	0,220	0,226	0,238	0,236	0,230	0,236	0,231	0,226
PCB 101	0,266	0,243	0,262	0,260	0,264	0,256	0,260	0,258	0,234	0,255	0,244	0,249
PCB 138	0,238	0,253	0,253	0,251	0,242	0,243	0,259	0,257	0,240	0,235	0,250	0,242
PCB 153	0,269	0,261	0,250	0,253	0,269	0,250	0,262	0,259	0,261	0,262	0,259	0,257
PCB 180	0,360	0,342	0,361	0,369	0,363	0,364	0,366	0,371	0,346	0,348	0,366	0,364
Benzo(a)pyren	2,343	2,307	2,374	2,392	2,380	2,363	2,432	2,354	2,362	2,305	2,389	2,349
Benzo(b)fluoranten	4,123	4,156	4,201	4,205	4,249	4,147	4,287	4,201	4,272	4,177	4,321	4,150
Fenatren	5,762	5,701	5,690	5,734	5,785	5,757	5,802	5,789	5,673	5,563	5,643	5,824
Benzo(k)fluoranten	2,003	1,936	1,967	2,002	2,061	2,021	2,121	2,068	2,057	2,026	2,107	2,059
Chrysen	4,148	4,047	4,082	4,011	4,105	4,036	4,157	4,201	4,240	4,142	4,175	4,082
Pyren	6,235	6,163	6,409	6,274	6,292	6,377	6,377	6,339	6,425	6,352	6,366	6,341

Spikovaný 20 °C	t₀ (-20 °C)			2 týdny			4 týdny			8 týdnů		
Lahvička č.	45	170	228	109	199	274	140	214	257	123	158	248
Jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PCB 28	0,235	0,228	0,234	0,236	0,237	0,230	0,221	0,227	0,227	0,235	0,230	0,233
PCB 101	0,266	0,243	0,262	0,253	0,254	0,237	0,254	0,251	0,253	0,255	0,253	0,251
PCB 138	0,238	0,253	0,253	0,252	0,245	0,244	0,247	0,247	0,247	0,253	0,249	0,253
PCB 153	0,269	0,261	0,250	0,272	0,266	0,251	0,251	0,250	0,254	0,261	0,255	0,260
PCB 180	0,360	0,342	0,361	0,361	0,364	0,353	0,349	0,345	0,356	0,358	0,361	0,362
Benzo(a)pyren	2,343	2,307	2,374	2,399	2,404	2,406	2,458	2,381	2,341	2,354	2,387	2,400
Benzo(b)fluoranten	4,123	4,156	4,201	4,255	4,193	4,178	4,185	4,145	4,204	4,194	4,218	4,255
Fenatren	5,762	5,701	5,690	5,741	5,662	5,759	5,764	5,749	5,785	5,742	5,699	5,788
Benzo(k)fluoranten	2,003	1,936	1,967	2,060	2,085	2,070	2,092	2,094	2,018	2,059	2,057	2,040
Chrysen	4,148	4,047	4,082	4,128	4,169	4,217	4,242	4,113	4,067	4,191	4,052	4,175
Pyren	6,235	6,163	6,409	6,295	6,362	6,297	6,445	6,382	6,280	6,328	6,373	6,382

Spikovaný 40 °C	t₀ (-20 °C)			2 týdny			4 týdny			8 týdnů		
Lahvička č.	45	170	228	20	59	195	96	135	293	50	67	212
Jednotka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PCB 28	0,235	0,228	0,234	0,228	0,233	0,231	0,238	0,224	0,226	0,237	0,226	0,230
PCB 101	0,266	0,243	0,262	0,259	0,256	0,260	0,261	0,248	0,246	0,253	0,250	0,246
PCB 138	0,238	0,253	0,253	0,240	0,246	0,253	0,253	0,236	0,249	0,255	0,252	0,242
PCB 153	0,269	0,261	0,250	0,261	0,260	0,256	0,263	0,252	0,258	0,259	0,259	0,254
PCB 180	0,360	0,342	0,361	0,350	0,357	0,358	0,357	0,351	0,362	0,362	0,352	0,358
Benzo(a)pyren	2,343	2,307	2,374	2,363	2,347	2,286	2,256	2,259	2,299	2,248	2,245	2,325
Benzo(b)fluoranten	4,123	4,156	4,201	4,249	4,184	4,101	4,166	4,129	4,174	4,137	4,187	4,131
Fenatren	5,762	5,701	5,690	5,738	5,785	5,749	5,679	5,784	5,757	5,797	5,702	5,755
Benzo(k)fluoranten	2,003	1,936	1,967	2,073	2,080	2,021	2,008	2,003	2,040	2,050	2,030	2,033
Chrysen	4,148	4,047	4,082	4,137	4,078	4,134	4,108	4,092	4,099	4,141	4,144	4,091
Pyren	6,235	6,163	6,409	6,233	6,444	6,320	6,264	6,347	6,322	6,242	6,262	6,334

V tabulkách číslo 9-29 jsou vyhodnocené hodnoty $R \pm 2U$ pro jednotlivé analyty, teploty a časy.

Tabulka č. 9: Posouzení isochronní stability PCB 28 v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,982 \pm 0,031$	$1,020 \pm 0,039$	$0,995 \pm 0,028$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,991 \pm 0,056$	$0,977 \pm 0,067$	$1,005 \pm 0,043$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,023 \pm 0,027$	$0,986 \pm 0,038$	$0,998 \pm 0,056$

Tabulka č. 10: Posouzení isochronní stability PCB 138 v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,017 \pm 0,023$	$1,026 \pm 0,026$	$0,988 \pm 0,029$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,010 \pm 0,026$	$0,990 \pm 0,031$	$0,990 \pm 0,029$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,006 \pm 0,028$	$0,992 \pm 0,023$	$1,026 \pm 0,028$

Tabulka č. 11: Posouzení isochronní stability PCB 153 v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,987 \pm 0,045$	$0,990 \pm 0,050$	$0,987 \pm 0,035$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,017 \pm 0,047$	$0,980 \pm 0,036$	$1,006 \pm 0,054$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,031 \pm 0,042$	$1,017 \pm 0,050$	$1,011 \pm 0,040$

Tabulka č. 12: Posouzení isochronní stability PCB 180 v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,981 \pm 0,012$	$1,002 \pm 0,017$	$0,999 \pm 0,009$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,995 \pm 0,014$	$0,962 \pm 0,007$	$0,980 \pm 0,025$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,978 \pm 0,017$	$0,966 \pm 0,020$	$0,990 \pm 0,012$

Tabulka č. 13: Posouzení isochronní stability Benzo(a)pyrenu v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,977 \pm 0,034$	$0,981 \pm 0,042$	$0,977 \pm 0,029$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,963 \pm 0,028$	$0,979 \pm 0,030$	$0,977 \pm 0,029$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,973 \pm 0,029$	$0,997 \pm 0,031$	$1,006 \pm 0,030$

Tabulka č. 14: Posouzení isochronní stability Benzo(b)fluorantenu v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,975 \pm 0,025$	$0,993 \pm 0,023$	$0,979 \pm 0,028$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,992 \pm 0,024$	$0,985 \pm 0,023$	$1,010 \pm 0,025$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,988 \pm 0,023$	$0,987 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,029$

Tabulka č. 15: Posouzení isochronní stability Fenantrenu v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,998 \pm 0,009$	$0,985 \pm 0,018$	$0,986 \pm 0,010$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,993 \pm 0,011$	$0,993 \pm 0,008$	$1,008 \pm 0,016$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,004 \pm 0,008$	$1,005 \pm 0,006$	$0,995 \pm 0,008$

Tabulka č. 16: Posouzení isochronní stability Benzo(k)fluorantenu v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,969 \pm 0,023$	$0,969 \pm 0,027$	$0,967 \pm 0,027$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,956 \pm 0,011$	$0,984 \pm 0,019$	$0,989 \pm 0,020$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,982 \pm 0,016$	$0,966 \pm 0,016$	$0,984 \pm 0,013$

Tabulka č. 17: Posouzení isochronní stability Chrysenu v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,985 \pm 0,012$	$0,984 \pm 0,013$	$0,986 \pm 0,007$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,989 \pm 0,008$	$1,004 \pm 0,010$	$0,989 \pm 0,025$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,962 \pm 0,008$	$0,995 \pm 0,008$	$0,999 \pm 0,014$

Tabulka č. 18: Posouzení isochronní stability Pyrenu v nespikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,991 \pm 0,011$	$0,986 \pm 0,010$	$0,989 \pm 0,011$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,989 \pm 0,010$	$0,983 \pm 0,010$	$0,994 \pm 0,010$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,998 \pm 0,011$	$0,992 \pm 0,009$	$0,984 \pm 0,009$

Tabulka č. 19: Posouzení isochronní stability PCB 28 ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,973 \pm 0,029$	$1,010 \pm 0,023$	$0,994 \pm 0,025$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,009 \pm 0,022$	$0,968 \pm 0,020$	$1,001 \pm 0,018$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,993 \pm 0,018$	$0,987 \pm 0,034$	$0,994 \pm 0,027$

Tabulka č. 20: Posouzení isochronní stability PCB 101 ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,012 \pm 0,048$	$0,975 \pm 0,069$	$0,970 \pm 0,048$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,965 \pm 0,056$	$0,983 \pm 0,045$	$0,984 \pm 0,045$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,005 \pm 0,046$	$0,979 \pm 0,053$	$0,971 \pm 0,046$

Tabulka č. 21: Posouzení isochronní stability PCB 138 ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,989 \pm 0,038$	$1,016 \pm 0,052$	$0,977 \pm 0,043$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$0,996 \pm 0,037$	$0,996 \pm 0,033$	$1,015 \pm 0,035$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,993 \pm 0,041$	$0,992 \pm 0,047$	$1,007 \pm 0,042$

Tabulka č. 22: Posouzení isochronní stability PCB 153 ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,990 \pm 0,050$	$1,003 \pm 0,035$	$0,997 \pm 0,036$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,012 \pm 0,053$	$0,968 \pm 0,034$	$0,995 \pm 0,036$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,996 \pm 0,036$	$0,991 \pm 0,040$	$0,990 \pm 0,036$

Tabulka č. 23: Posouzení isochronní stability PCB 180 ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,031 \pm 0,031$	$1,019 \pm 0,046$	$1,014 \pm 0,039$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,014 \pm 0,033$	$0,988 \pm 0,032$	$1,017 \pm 0,029$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,002 \pm 0,031$	$1,007 \pm 0,032$	$1,008 \pm 0,032$

Tabulka č. 24: Posouzení isochronní stability Benzo(a)pyrenu ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,016 \pm 0,015$	$1,018 \pm 0,022$	$1,003 \pm 0,022$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,026 \pm 0,014$	$1,022 \pm 0,028$	$1,017 \pm 0,017$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$0,996 \pm 0,021$	$0,970 \pm 0,016$	$0,971 \pm 0,022$

Tabulka č. 25: Posouzení isochronní stability Benzo(b)fluorantenu ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,010 \pm 0,015$	$1,022 \pm 0,014$	$1,013 \pm 0,023$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,012 \pm 0,013$	$1,004 \pm 0,011$	$1,015 \pm 0,011$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,004 \pm 0,019$	$0,999 \pm 0,010$	$0,998 \pm 0,011$

Tabulka č. 26: Posouzení isochronní stability Fenantrenu ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,007 \pm 0,008$	$1,006 \pm 0,013$	$0,993 \pm 0,023$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,001 \pm 0,011$	$1,008 \pm 0,007$	$1,004 \pm 0,010$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,007 \pm 0,008$	$1,004 \pm 0,011$	$1,006 \pm 0,010$

Tabulka č. 27: Posouzení isochronní stability Benzo(k)fluorantenu ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,030 \pm 0,022$	$1,058 \pm 0,024$	$1,048 \pm 0,026$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,052 \pm 0,018$	$1,050 \pm 0,027$	$1,042 \pm 0,017$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,045 \pm 0,023$	$1,025 \pm 0,019$	$1,035 \pm 0,017$

Tabulka č. 28: Posouzení isochronní stability Chrysenu ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$0,990 \pm 0,016$	$1,026 \pm 0,015$	$1,010 \pm 0,016$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,019 \pm 0,016$	$1,012 \pm 0,024$	$1,011 \pm 0,021$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,006 \pm 0,014$	$1,002 \pm 0,012$	$1,008 \pm 0,014$

Tabulka č. 29: Posouzení isochronní stability Pyrenu ve spikovaném kalu.

	2 týdny	4 týdny	8 týdnů
$R_{(+5^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+5^{\circ}\text{C})}$	$1,007 \pm 0,021$	$1,018 \pm 0,020$	$1,013 \pm 0,019$
$R_{(+20^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+20^{\circ}\text{C})}$	$1,008 \pm 0,020$	$1,016 \pm 0,023$	$1,015 \pm 0,020$
$R_{(+40^{\circ}\text{C})} \pm 2U_{(+40^{\circ}\text{C})}$	$1,010 \pm 0,025$	$1,007 \pm 0,020$	$1,002 \pm 0,020$

Ve statisticky zpracovaných výsledcích nejsou patrné žádné významné trendy ani u jednoho ze zkoumaných materiálů a není pozorován ani významný rozdíl mezi spikovaným a nespikovaným materiálem. Lze tedy prohlásit, že oba dva materiály jsou za daných podmínek stabilní. K tomuto výsledku přispěla pravděpodobně i radiační stabilizace materiálů, která byla provedena před začátkem experimentu. V naprosté většině případů vyhovuje kritérium stability, že hodnota 1 je v intervalu $R \pm 2U$. V případech, kde toto kritérium není splněno, nelze prokazatelně tvrdit, že je to dáno nestabilitou materiálů. Je nutné brát v potaz charakter zkoumaných analytů a obecně vyšší nejistoty stanovení u organických analytů. U nespikovaného materiálu se potvrdil náš předpoklad o stabilitě, který byl dán našimi zkušenostmi s obdobným typem materiálů.

Vzhledem k výsledkům při různých teplotách v průběhu času lze považovat isochronní stabilitu za prokázanou.

4. Shrnutí výsledků celého projektu

Na základě získaných dat bylo prokázáno, že oba dva materiály mají dobrou, a pro daný účel vyhovující, homogenitu a krátkodobou stabilitu. Bylo experimentálně prokázáno, že lze upravovat koncentraci vybraných organických analytů v referenčních materiálech odpadního kalu metodou spikování. Tento poznatek bohužel nejde v současné době aplikovat na obdobné pevné materiály (půda, zeminy, sedimenty), a to z důvodu odlišného fyzikálně-chemického chování a složení matrice těchto materiálů. Výsledky z isochronního posuzování stability nám taktéž dávají předpoklad, že materiály odpadního kalu budou dlouhodobě stabilní při běžných teplotách. Tento předpoklad bude u obou materiálů nadále sledován při posuzování dlouhodobé stability při teplotách 5 °C a 20 °C.

5. Závěr

Lze konstatovat, že všechny dílčí řešené úkoly (specifikované ve Zprávě pro úvodní oponenturu) byly splněny. Navíc byla do této závěrečné zprávy zařazena kapitola o stanovení homogenity na vybraném anorganickém analytu (Cu). Získané výsledky jsou cenným příspěvkem k problematice posouzení možnosti přípravy referenčních materiálů s organickými analyty metodou spikování a jejich vlivu na anorganické analyty v matrici. V problematice přípravy referenčních materiálů metodou spikování bychom rádi pokračovali na obdobných typech matrice.

6. Literatura

1. Zpráva pro průběžnou oponenturu úkolu PRM VIII/18/18, Analytika[®], spol. s r.o., Praha, (07) 2018
2. ISO 11466:1995, Soil quality -- Extraction of trace elements soluble in aqua regia
3. ISO Guide 35:2017, Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability