

Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2018

Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu

Číslo úkolu: VII/7/18

**Název úkolu: Nejistoty měření ukazatelů sedimentů
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
podpis

Datum: 13. listopadu 2018

Rozdělovník: 1x ÚNMZ
1x CSlab spol. s r.o.
2x oponenti úkolu - Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc., Ing. Jan Tichý

1. OBSAH

1. Obsah	2
1.1. Seznam použitých zkratk	2
2. Úvod	3
3. Popis řešeného úkolu	4
4. Provedení experimentu	10
4.1. Mezilaboratorní porovnání	13
4.2. Experiment	13
4.3. Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání	13
5. Dosažené výsledky	15
6. Čerpané náklady na úkol	19
7. Závěr	19
8. Literatura	21
9. Přílohy	22

Příloha 1 - Kalkulační list včetně příloh

Příloha 2 - Osvědčení o akreditaci CSLab spol. s r.o.

Příloha 3 - Validace softwaru

Příloha 4 - Fotodokumentace – rybník Utopenec

Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/S/SE/1/2018, PT/CHA/6/2018, PT/CHA/1a7/2018

Příloha 6 - Grafická část

Příloha 7 - Certifikát METRANAL 14

Příloha 8 – Hodnocení odběrových skupin

1. 1 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
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
OS	odběrová skupina
PCB	polychlorované bifenyle
PAU	polyaromatické uhlovodíky
EOX	extrahovatelné organicky vázané halogeny

2. ÚVOD

Problematika odhadu nejistot měření sedimentů se dostala do popředí zájmu zkušebních laboratoří. Důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů, právních předpisů a zákazníků.

Nejistoty měření jsou aktuálnější pro zkušební laboratoře se zaváděním normy ISO/IEC 17025:2018. 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 vnitrolaboratorní 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.

Úkol Programu rozvoje metrologie 2018 se zabývá hodnocením a přezkoumáním nejistoty reálně dosahovaných nejistot měření a odhadem cílových nejistot u ukazatelů sedimentů, a to včetně vzorkování. Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VIII/7/12 a je rozšířen o **nově sledovaný ukazatel extrahovatelné organicky vázané halogeny (EOX)** v návaznosti na nové právní předpisy, o distribuci referenčního materiálu sedimentu a o distribuci kontrolního homogenního vzorku z místa konání experimentu k identifikaci chyb vzorkování.

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.

Řešení tohoto úkolu si vyžadovala nová legislativa v oblasti životního prostředí, a to zákon č. 223/2015 Sb. o odpadech, vyhláška č. 94/2016 Sb. o hodnocení nebezpečných vlastností a nová **vyhláška č. 387/2016**, kterou se mění vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Výsledky mohou být využity i pro vyhlášku č. 257/2009 Sb., o využívání sedimentů na zemědělské půdě.

V souladu s plánem byly vybrány ukazatele:

Arzen, kadmium, chrom celkový, rtuť, nikl, olovo, vanad, měď, zinek, kobalt, baryum, beryllium, uhlovodíky C₁₀ – C₄₀, polyaromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenyly (PCB) a **nový ukazatel v úkolu** - extrahovatelné organicky vázané halogeny (EOX).

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

Výsledky úkolu je možno využít:

1. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
2. Zkušební laboratoře při vyhodnocení svých nejistot měření při přechodu **na novou normu ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 v příštích letech (bod 7. Požadavky na proces)** a k sjednocení nejistot zkušebních laboratoří, protože zjišťování nejistot včetně vzorkování je pro laboratoře neúměrně ekonomicky náročné.
3. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů sedimentu 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 preciznost 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 výstižnějším (reálnějším) 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 ČSN 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 vychýlení reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii.

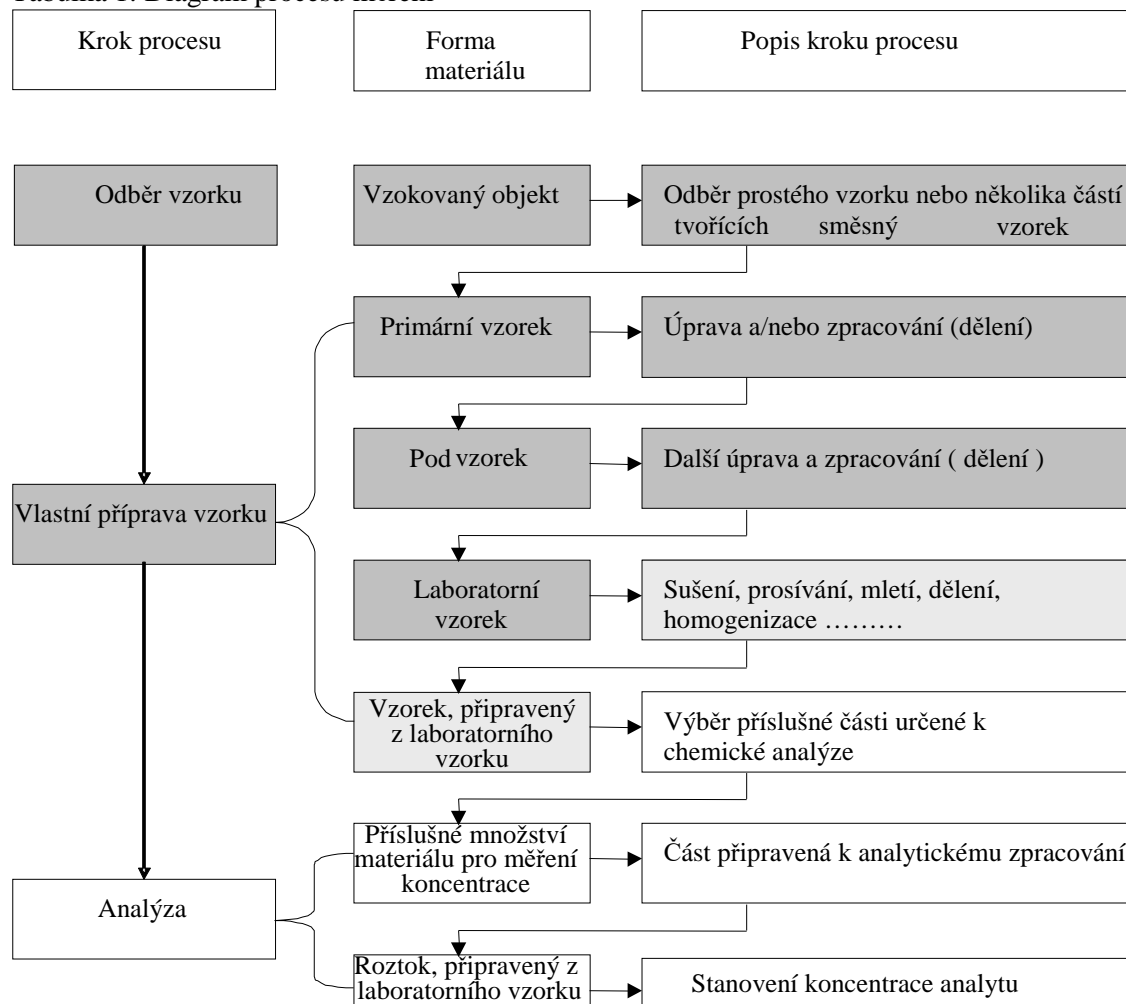
Dále mohou u více cyklů vychýlení výsledků laboratoře od vztažné hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře [6].

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

Tabulka 3: Příspěvky nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu	
	<i>Náhodný (preciznost)</i>	<i>Systematický (vychýlení)</i>
Analýza	Analytická variabilita (kombinace příspěvků na základě náhodných vlivů - např. duplicitní analýzy)	Analytická systematická chyba (kombinovaný vliv více zdrojů vychýlení - např. certifikované referenční materiály)
Odběr vzorku	Variabilita odběru vzorku (daná hlavně heterogenitou a odchylkami - 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).

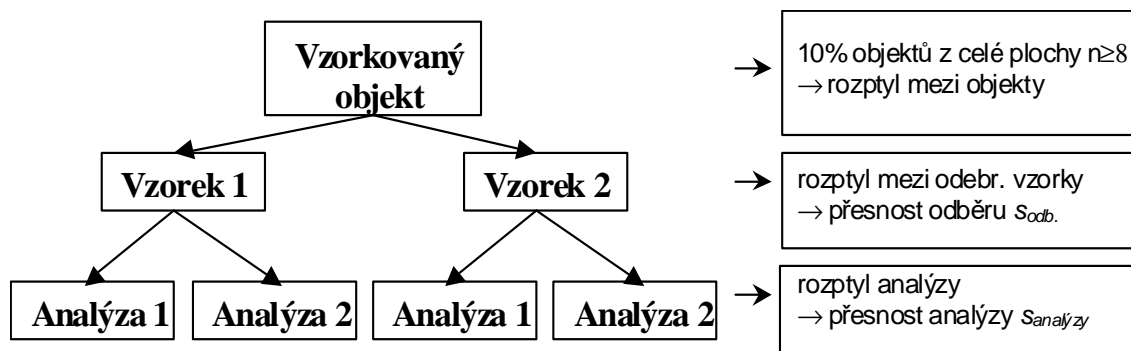
Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Odběr		Měření	
				Preciznost	Vychýlení	Preciznost	Vychýlení
1	Duplicitní vzorky	Jeden	Stejná	Ano	Ne	Ano	Ne ¹
2	Různé techniky odběru	Jeden	Různá	mezi technikami odběru		Ano	Ne ¹
3	Odběr dvou a více skupin (CTS)	Více vzorkařů	Stejná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

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 preciznosti odběru, respektive preciznosti 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 odchylku 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, 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 ζ 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 ζ je nevhodnější 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 ζ v rozsahu od -2 do +2 a hodnota E_n by měla být v rozsahu od -1 do 1.

Účastníci PT při vzorkování sedimentů musí vycházet i z platných norem a právních předpisů. V této oblasti odběrové skupiny využívají Metodický pokyn č. 6 odboru odpadů Ministerstva životního prostředí ke vzorkování (Věstník MŽP č. 4/2008) [9] a normu ČSN EN 14899 Vzorkování odpadů — Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití [10].

Dále uvádíme několik definic z těchto dokumentů [10]:

pravděpodobnostní vzorkování (*probabilistic sampling*)

vzorkování prováděné na základě statistických principů vzorkování.

Pravděpodobnostní vzorkování je založeno na předpokladu, že každý prvek souboru, který má být hodnocen, má stejnou možnost, že bude vybrán.

Jsou-li prvky souboru vybrány nezávisle, postup se nazývá “prosté náhodné vzorkování”. Jiná běžná metoda pravděpodobnostního vzorkování je “systematické vzorkování”, při kterém jsou vzorky odebírány v pravidelném intervalu a pouze první vzorek je vybrán náhodně.

vzorkování s úsudkem (*judgemental sampling*)

vzorkování s úsudkem se používá tam, kde není možno použít pravděpodobnostní vzorkování

Obvykle jsou tyto vzorky odebírány z podsouboru, který je více vymezen než celý soubor.

Na rozdíl od pravděpodobnostního vzorkování se při vzorkování s úsudkem vzorky odebírají v optimálním případě s použitím statistických metod a v nejhorším případě bez nich. Nejběžnějším důvodem pro výběr vzorkování s úsudkem je skutečnost, že reprezentativní vzorkování (tj. s vyhovující nejistotou pro účel programu vzorkování) nelze prakticky provést, ať už z časových důvodů nebo s ohledem na náklady.

Jestliže nebylo vybráno pravděpodobnostní vzorkování, musí být postup vzorkování s úsudkem zvolen tak, aby co nejvíce odpovídal pravděpodobnostnímu vzorkování pro uvažovaný případ.

směsný vzorek (*composite sample*)

dva nebo více dílčích vzorků smíšených dohromady v odpovídajícím poměru, buď postupně nebo kontinuálně (skládání směsného vzorku), z něhož lze získat průměrnou hodnotu požadovaného

dílčí vzorek (*increment*)

samostatná část odpadu získaná jedním odběrem vzorkovacího zařízení, která sama o sobě není předmětem analýzy nebo šetření, ale bude smíšena s dalšími dílčími vzorky do smíšeného vzorku

laboratorní vzorek (*laboratory sample*)

vzorek nebo podvzorek předaný do laboratoře nebo v ní přijatý

reprezentativní vzorek (*representative sample*)

vzorek, v němž je zjišťovaná vlastnost zastoupena se spolehlivostí příslušnou k cílům programu vzorkování

vzorek (*sample*)

část odpadu vybraná z jeho většího množství

velikost vzorku (*sample size*)

počet součástí, jednotek nebo množství odpadu tvořící vzorek

odběr vzorku (*sampling*)

výběr nebo tvorba vzorku.

4. PROVEDENÍ EXPERIMENTU

CSlab spol. s r. o. je akreditovaný poskytovatel zkoušení způsobilosti Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. (Příloha 2 – v letošním roce proběhla reakreditace) a mezi akreditované programy patří program Vzorkování sedimentů (od roku 2013).

Laboratoře jsou informovány elektronicky o plánovaných programech PT a veškeré údaje o programech PT jsou uveřejněny na jejich internetových stránkách www.cslab.cz.

Odborným garantem tohoto PT je Ing. Pavel Bervic (AQUATEST, a.s.) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol s r.o.).

CSlab, spol. s r.o. pořádá programy zkoušení způsobilosti pro odběry vzorků sedimentů od roku 2005. PT/S/SE/1/2018 bylo pátým porovnání v této oblasti (2005 Radešín, 2006 Sobotín, 2012 Slaviboř, 2014 Radešín).

Uspořádání takovéto akce je velmi náročné.

V měsíci květnu 2018 byl zakoupen referenční materiál, a to říční sediment od firmy ANALYTIKA, spol. s r.o. (METRANAL™ 14, 18 balení) (Příloha 7) a také vzorkovnice pro kontrolní vzorky.

Program zkoušení způsobilosti PT/S/SE/1/2018 – Vzorkování sedimentů probíhal 26. 6. 2018 v obci k.ú. Církvice u Kutné Hory (okres Kutná Hora), 617750, p. č. 924, rybník Utopenec z vytyčeného území **pro účely hodnocení jeho kvality**, kde hloubka nepřesáhla 2 metry. Toto PT se účastnilo 20 OS, což bylo nejvíce účastníků v tomto typu programu. 3 OS byly ze Slovenské republiky, protože toto porovnávání na Slovensku nemají.

Odběry se uskutečnily díky Českému rybářskému svazu, z.s., Kutná Hora (vlastník rybníku a zapůjčení lodí). Na technickém zabezpečení programu se podíleli pracovníci ÚNS – Laboratorní služby, s.r.o., Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora, kteří také připravili kontrolní vzorky (Ing. Miroslav Perný).

Program vzorkování sedimentů (z rybníku na lodi) zahrnoval:

1. Posouzení dokumentace a připravenosti k odběru (vybavení a zabezpečení, dodržování bezpečnosti práce, plovoucí vesty) dle časového harmonogramu. Odběrové skupiny (OS) vytvořily aktuální plán vzorkování na základě informací o vytyčené ploše a mocnosti sedimentu, které obdržely při prezentaci na místě.

2. Provedení reprezentativního odběru sedimentu a jeho analýza

2a) Provedení reprezentativního odběru sedimentu (vlastní technické provedení odběru). Vzorky si každý účastník odebral vlastnoručně. Odběrové skupiny měly vlastní vhodné vybavení a případně loď. Dvě lodě byly k dispozici.

2b) Analýza odebraných vzorků v laboratoři

Analyzované ukazatele v laboratoři: Arzen, baryum, beryllium, kadmium, kobalt, chrom, měď, rtuť, nikl, olovo, vanad, zinek, EOX, uhlovodíky C₁₀ – C₄₀.

3. Analýza dodaných vzorků poskytovatelem

Každá odběrová skupina obdržela od poskytovatele PT kontrolní vzorek z téže lokality pro stanovení analyzovaných ukazatelů (viz. bod 2b) označený jako PT/S/SE/1/2018, PT/S/KV/1/2018 a další vzorek označený PT/S/SE/1/2018, PT/S/RM/1/2018 pro ověření spolehlivosti výsledků pro stanovení kovů. Jednalo se o referenční materiál Metranal 14 firmy Analytika spol. s r.o., který byl cenově dostupný a odpovídal koncentračně vzorkovanému sedimentu.

Součástí programu vzorkování je kromě hodnocení vlastního odběru i hodnocení připravenosti odběrových skupin (OS) k odběru vyškolenými posuzovateli. Součástí hodnocení OS na místě byla kontrola dokumentace, plánu a záznamu o odběru, další vzdělávání, znalosti legislativy a postupů odběrů vzorků sedimentů, vybavení, posouzení vlastního odběru a úpravy vzorku provedené na lokalitě, uložení a přeprava vzorku do laboratoře a předání vzorku do laboratoře. Posuzovatele vše zaznamenávali do kontrolních listů, které slouží k vyhodnocení úspěšnosti práce odběrových skupin. Hodnocení OS je uveden ve zprávě k tomu PT a v Příloze 8 této zprávy.

Při vlastním hodnocení odběru sedimentu se posuzuje především několik stěžejních kroků:

- Plán vzorkování (byl tvořen na místě), standardní operační postup, záznam o odběru
- Postup pro odběr vzorku provedený účastníkem
- Úprava vzorku provedená na lokalitě
- Uložení a přeprava vzorku do laboratoře.

Všechny tyto faktory mohou velmi významně ovlivnit výsledek vlastní analýzy prováděné v laboratoři, a proto obdržela každá z odběrových skupin kontrolní a referenční vzorky.

Přípravu kontrolního vzorku a vytyčení vzorkovacího prostoru zabezpečila laboratoř ÚNS – Laboratorní služby, s.r.o., Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora. Její pracovníci zároveň na jaře vzorkovali tento objekt, abychom znali předběžné koncentrace požadovaných ukazatelů. Proto byly zvoleny ukazatele s měřitelnými koncentracemi.

Tím, že účastníci obdrželi zhomogenizovaný vzorek sedimentu, jsme pro kontrolní vzorek vyloučili nejistotu odběru vzorku – je pro všechny účastníky stejná a zaměřili jsme se na výpočet reálné nejistoty analytického postupu.

V měsících březen až červen 2018 byl realizován program zkoušení způsobilosti PT/CHA/1a7/2018 Stanovení kovů a organických látek za účasti 39 laboratoří a v měsících září až prosinec 2018 další program PT/CHA/6/2018 Stanovení chemických vlastností odpadu (sedimentů) za účasti 39 laboratoří. V těchto PT laboratoře obdržely k analýze ideální homogenní vzorek odpadu, kde nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Oproti tomu je v PT/S/SE/1/2018 v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku, protože laboratoře provádějí odběr, zpracování vzorku, jeho homogenizaci, sušení, extrakci či jiné separační techniky.

Tento postup byl záměrně použit stejně jako v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2012 – vzorkování sedimentů z důvodu návaznosti porovnání.

V programu v oblasti vzorkování sedimentu mohly laboratoře stanovovat následující ukazatele:

Arsen, kadmium, chrom celkový, rtuť, nikl, olovo, vanad, měď, zinek, kobalt, baryum, beryllium, uhlovodíky C₁₀ – C₄₀ (ukazatelé měřitelné).

Obrázek č. 1 Příprava na vzorkování



Obrázek č. 2 Vzorkování - posuzování



Obrázek č. 3 Vzorkování



Obrázek č. 4 Vzorkování



Obrázek č. 5 Úprava vzorků



Obrázek č. 6 Plnění do vzorkovnic



Obrázek č. 7 Kontrolní materiál



Obrázek č. 8 Referenční vzorek



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 ČSN ISO 13528 Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním:2017. 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.

Takto byly vyhodnoceny programy PT/CHA/1a7/6/2018 a PT/S/SE/1//2018 (Příloha 5) .

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/7/2012.

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/6/2018 Stanovení chemických vlastností odpadu (sedimentu) v roce 2018 a PT/CHA1a7/2018 Stanovení kovů a organických látek. 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.

Pro další vyhodnocení byl na základě testovacích souborů vybrán variační koeficient reprodukovatelnosti - V_{CR} . U odběru sedimentu 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 sedimentu. Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o.

Dále je využito vztahu:

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

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 5.

Tabulka 5: Výsledky experimentu - ANOVA

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota Příloha 1 Sediment Vyhláška č. 257/2009	Limitní hodnota Tab. 10.1 Vyhláška č. 294/2005	Limitní hodnota Tab. 10.3 Vyhláška č. 294/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
As	mg/kg suš.	30	10	30	25,9	25,8	18,31	11,39	21,56
Ba	mg/kg suš.	-	-	600	129	124	17,36	8,18	19,19
Be	mg/kg suš.	5	-	5	1,09	1,00	27,91	12,93	30,47
Cd	mg/kg suš.	1	1	2,5	0,476	0,485	27,43	20,33	34,14
Co	mg/kg suš.	30	-	30	8,37	7,78	24,32	7,51	25,45
Cr	mg/kg suš.	200	200	200	37,5	35,5	25,91	8,66	27,46
Cu	mg/kg suš.	100	-	100	24,34	22,94	23,06	8,11	24,45
Hg	mg/kg suš.	0,8	0,8	0,80	0,077	0,079	14,79	9,79	17,74
Ni	mg/kg suš.	80	80	80	22,2	22,2	18,45	14,54	23,49
Pb	mg/kg suš.	100	100	100	42,7	40,9	29,31	14,5	32,71
V	mg/kg suš.	180	180	180	45,6	43,2	22,13	6,94	23,20
Zn	mg/kg suš.	300	-	600	99	93	24,36	8,73	25,88
Uhlovodíky C10 - C40	mg/kg suš.	300	300	300	93	96	49,96	13,95	51,87
EOX (CHA1)	mg/kg suš.	-	1	1	8,0	7,9	20,29	13,73	24,50
EOX (CHA6)		-	1	1	11,1	11,1	17,87	15,47	23,63
Sušina		-	-	-	42,7	42,6	27,20	3,57	27,43
Anthracen	mg/kg suš.				0,119	0,117	23,81	13,31	27,28
Benz[a]anthracen	mg/kg suš.				0,412	0,404	12,82	14,05	19,08
Benzo[a]pyren	mg/kg suš.				0,693	0,686	22,73	12,73	26,05
Benzo[b]fluoranthen	mg/kg suš.				0,615	0,614	15,28	12,71	19,87
Benzo[ghi]perylen	mg/kg suš.				0,694	0,688	15,99	12,91	20,55
Benzo[k]fluoranthen	mg/kg suš.				0,499	0,490	24,01	13,97	27,78
Fluoranthen	mg/kg suš.				1,053	1,047	20,64	15,72	25,94
Fenanthren	mg/kg suš.				1,484	1,484	25,66	13,98	29,22
Chrysen	mg/kg suš.				0,441	0,443	11,04	13,84	17,90
Indeno[1,2,3-cd]pyren	mg/kg suš.				0,600	0,601	26,85	13,82	30,19
Naftalen	mg/kg suš.				0,214	0,208	22,85	20,60	30,77
Pyren	mg/kg suš.				0,510	0,516	20,36	13,46	24,41
Suma PAU(CHA1)	mg/kg suš.	6	6	6	7,49	7,43	23,50	14,10	27,41
Suma PAU (CHA6)	mg/kg suš.	6	6	6	31,0	31,0	22,40	13,80	23,90
PCB, kongener 28	mg/kg suš.				0,347	0,348	21,15	13,52	25,10
PCB, kongener 52	mg/kg suš.				0,196	0,197	16,86	16,90	23,87
PCB, kongener 101	mg/kg suš.				0,209	0,209	19,52	14,11	24,09
PCB, kongener 118	mg/kg suš.				0,105	0,105	22,80	13,76	26,63
PCB, kongener 138	mg/kg suš.				0,385	0,383	20,88	15,02	25,72
PCB, kongener 153	mg/kg suš.				0,162	0,161	16,50	15,65	22,75
PCB, kongener 180	mg/kg suš.				0,544	0,545	16,52	12,52	20,73
Suma PCB(CHA1)	mg/kg suš.	0,2	0,2	0,2	1,93	1,93	22,32	13,79	26,24
Suma PCB (CHA6)	mg/kg suš.	0,2	0,2	0,2	1,86	1,85	23,5	14,2	27,46

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

Tabulka 6: Výsledky experimentu – RANOVA

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota Příloha 1 sediment	Limitní hodnota Tab. 10.1 Vyhláška č. 294/2005	Limitní hodnota Tab. 10.3 Vyhláška č. 294/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
As	mg/kg suš.	30	10	30	25,9	26,06	16,70	7,93	18,48
Ba	mg/kg suš.	-	-	600	129	125	15,42	8,10	17,42
Be	mg/kg suš.	5	-	5	1,09	0,99	28,35	3,87	28,62
Cd	mg/kg suš.	1	1	2,5	0,476	0,465	18,56	18,40	26,13
Co	mg/kg suš.	30	-	30	8,37	7,87	22,50	7,78	23,81
Cr	mg/kg suš.	200	200	200	37,5	35,8	25,06	8,55	26,47
Cu	mg/kg suš.	100	-	100	24,34	22,94	23,29	6,99	24,32
Hg	mg/kg suš.	0,8	0,8	0,80	0,077	0,078	13,68	8,97	16,35
Ni	mg/kg suš.	80	80	80	22,2	21,2	20,50	9,76	22,70
Pb	mg/kg suš.	100	100	100	42,7	40,9	26,64	9,78	28,38
V	mg/kg suš.	180	180	180	45,6	43,01	20,67	5,81	21,47
Zn	mg/kg suš.	300	-	600	99	93	22,94	7,59	24,16
Uhlovodíky C10 - C40	mg/kg suš.	300	300	300	93	97	42,91	6,23	43,36
EOX (CHA1)	mg/kg suš.	-	1	1	8,0	7,9	18,22	11,70	21,65
EOX (CHA6)	mg/kg suš.	-	1	1	11,1	11,1	20,25	17,54	26,79
Sušina		-	-	-	42,7	42,6	22,46	3,18	22,69
Anthracen	mg/kg suš.				0,119	0,117	28,73	5,76	29,30
Benz[a]anthracen	mg/kg suš.				0,412	0,401	12,43	8,51	15,06
Benzo[a]pyren	mg/kg suš.				0,693	0,685	15,72	14,43	21,34
Benzo[b]fluoranthen	mg/kg suš.				0,615	0,614	15,61	8,70	17,37
Benzo[ghi]perylen	mg/kg suš.				0,694	0,710	19,16	9,09	21,21
Benzo[k]fluoranthen	mg/kg suš.				0,499	0,492	11,34	13,68	17,77
Fluoranthen	mg/kg suš.				1,053	1,047	24,53	14,42	28,46
Fenanthren	mg/kg suš.				1,484	1,485	17,85	14,27	22,85
Chrysen	mg/kg suš.				0,441	0,411	15,30	9,83	18,19
Indeno[1,2,3-cd]pyren	mg/kg suš.				0,600	0,596	23,48	12,09	26,41
Naftalen	mg/kg suš.				0,214	0,208	22,60	18,08	29,00
Pyren	mg/kg suš.				0,510	0,518	20,52	11,74	23,64
Suma PAU(CHA1)	mg/kg suš.	6	6	6	7,49	7,42	28,18	9,57	29,76
Suma PAU (CHA6)	mg/kg suš.	6	6	6	31,0	30,9	28,01	12,21	30,56
PCB, kongener 28	mg/kg suš.				0,347	0,353	23,89	14,37	27,88
PCB, kongener 52	mg/kg suš.				0,196	0,204	21,52	7,42	22,76
PCB, kongener 101	mg/kg suš.				0,209	0,209	18,80	11,78	22,19
PCB, kongener 118	mg/kg suš.				0,105	0,105	25,84	15,60	30,18
PCB, kongener 138	mg/kg suš.				0,385	0,394	23,10	16,46	28,36
PCB, kongener 153	mg/kg suš.				0,162	0,161	18,71	17,74	25,74
PCB, kongener 180	mg/kg suš.				0,544	0,546	18,72	14,19	23,49
Suma PCB(CHA1)	mg/kg suš.	0,2	0,2	0,2	1,93	1,92	25,78	14,59	29,62
Suma PCB (CHA6)	mg/kg suš.	0,2	0,2	0,2	1,86	1,90	24,10	13,70	27,72

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

Tabulka 7: Porovnání výsledků odebraných účastníky, výsledky kontrolního vzorku a referenčního vzorku

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	Kontrolní vzorek	Rozdíl [%]
As	mg/kg suš.	25,9	26,2	-1,1
Ba	mg/kg suš.	129	121	6,6
Be	mg/kg suš.	1,09	0,87	25,3
Cd	mg/kg suš.	0,476	0,436	8,40
Co	mg/kg suš.	8,37	7,16	16,9
Cr	mg/kg suš.	37,5	33,1	13,3
Cu	mg/kg suš.	24,34	21,3	14,3
Hg	mg/kg suš.	0,077	0,072	6,9
Ni	mg/kg suš.	22,2	19,9	11,6
Pb	mg/kg suš.	42,7	33,7	26,7
V	mg/kg suš.	45,6	40,8	11,8
Zn	mg/kg suš.	99	87	13,8
Uhlovodíky C10 - C40	mg/kg suš.	93	111	-19,4
Sušina	[%]	44,2	36,5	21,1
As - RM	mg/kg suš.	29,6	27,6 (Metranal 14)	7,2
Ba - RM	mg/kg suš.	227	221 (Metranal 14)	2,7
Be - RM	mg/kg suš.	0,65	0,63 (Metranal 14)	3,2
Cd - RM	mg/kg suš.	1,68	1,49 (Metranal 14)	- 12,8
Co - RM	mg/kg suš.	5,43	6,00 (Metranal 14)	9,5
Cr - RM	mg/kg suš.	39,0	36,6 (Metranal 14)	-7,7
Cu - RM	mg/kg suš.	129	127 (Metranal 14)	1,6
Hg - RM	mg/kg suš.	8,59	8,67 (Metranal 14)	-0,9
Ni - RM	mg/kg suš.	24,6	24,9 (Metranal 14)	-1,2
Pb - RM	mg/kg suš.	93,6	93,2 (Metranal 14)	0,4
V - RM	mg/kg suš.	21,9	21,3 (Metranal 14)	2,8
Zn - RM	mg/kg suš.	576	600 (Metranal 14)	-4,0

Pro výpočet nejistot u PCB, PAU, EOX byly použity výsledky z PT/CHA/6 a z PT/CHA/1a7.

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/SE/1/2018 (popř. PT/CHA1a7/6/2018)

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' max (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' průměr (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U'celková (2012)	Koncentrace (2012)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	mg/kg suš.
As	mg/kg suš.	25,9	21,56	18,48	7,4	49,6	20,5	22,3	4,23
Ba	mg/kg suš.	129	19,19	17,42	9,3	38,0	20,9	19,3	139
Be	mg/kg suš.	1,09	30,47	28,62	8,3	45,4	24,1	20,0	0,65
Cd	mg/kg suš.	0,476	34,14	26,13	7,2	39,3	21,4	20,2	0,14
Co	mg/kg suš.	8,37	25,45	23,81	9,9	30,7	21,6	18,8	8,64
Cr	mg/kg suš.	37,5	27,46	26,47	7,1	24,7	19,0	-	-
Cu	mg/kg suš.	24,34	24,45	24,32	6,6	24,2	18,0	19,4	13,3
Hg	mg/kg suš.	0,077	17,74	16,35	8,9	44,3	21,5	19,9	0,1
Ni	mg/kg suš.	22,2	23,49	22,70	8,6	33,5	19,9	20,6	18,7
Pb	mg/kg suš.	42,7	32,71	28,38	9,8	25,8	18,6	20,2	10,4
V	mg/kg suš.	45,6	23,20	21,47	9,4	30,3	21,3	21,9	30,0
Zn	mg/kg suš.	99	25,88	24,16	6,1	27,3	18,2	19,3	80,7
C10-C40	mg/kg suš.	93	51,87	43,36	4,7	52,9	27,1	30,0	280

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/SE/1/2018 (popř. PT/CHA1a7/6/2018) (pokračování)

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' max (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' průměr (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U'celková (2012)	Koncentrace (2012)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	mg/kg suš.
EOX(CHA1)	mg/kg suš.	8,0	24,50	21,65	8,9	60,8	25,3	18,4	20,2(AOX)
EOX(CHA6)	mg/kg suš.	11,1	23,63	26,79	1,9	46,6	25,2	-	-
Anthracen	mg/kg suš.	0,119	27,28	29,30	9,2	55,5	28,6	25,7	0,030
Benz[a]anthracen	mg/kg suš.	0,412	19,08	15,06	7,5	57,5	25,7	23,7	0,187
Benzo[a]pyren	mg/kg suš.	0,693	26,05	21,34	6,1	53,3	26,0	25,3	0,158
Benzo[b]fluoranthen	mg/kg suš.	0,615	19,87	17,37	6,7	55,4	26,0	24,5	0,122
Benzo[ghi]perylene	mg/kg suš.	0,694	20,55	21,21	5,4	52,2	27,0	27,4	0,108
Benzo[k]fluoranthen	mg/kg suš.	0,499	27,78	17,77	7,7	55,0	26,1	23,1	0,082
Fluoranthen	mg/kg suš.	1,053	25,94	28,46	7,7	54,5	25,6	23,3	0,380
Fenanthren	mg/kg suš.	1,484	29,22	22,85	7,6	57,4	26,6	24,1	0,137
Chrysen	mg/kg suš.	0,441	17,90	18,19	5,4	58,2	25,7	24,4	0,159
Indeno[1,2,3-cd]pyren	mg/kg suš.	0,600	30,19	26,41	10,2	47,9	26,6	26,2	0,098
Naftalen	mg/kg suš.	0,214	30,77	29,00	6,4	68,1	30,9	25,4	0,097
Pyren	mg/kg suš.	0,510	24,41	23,64	7,3	52,3	26,7	26,4	0,404
Suma PAU(CHA1)	mg/kg suš.	7,49	27,41	29,76	5,5	54,7	27,1	-	-
Suma PAU (CHA6)	mg/kg suš.	31,0	23,90	30,56	9,9	53,6	34,1	-	-

Tabulka 8: Pokračování

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' max (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' průměr (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U'celková (2012)	Koncentrace (2012)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	mg/kg suš.
PCB, kongener 28	mg/kg suš.	0,347	25,10	27,88	6,6	48,2	26,6	28,2	0,0238
PCB, kongener 52	mg/kg suš.	0,196	23,87	22,76	8,2	48,7	27,2	31,9	0,0132
PCB, kongener 101	mg/kg suš.	0,209	24,09	22,19	7,8	45,9	27,3	24,2	0,0158
PCB, kongener 118	mg/kg suš.	0,105	26,63	30,18	8,5	44,3	27,4	30,0	0,0078
PCB, kongener 138	mg/kg suš.	0,385	25,72	28,36	8,9	44,9	27,7	18,4	0,0439
PCB, kongener 153	mg/kg suš.	0,162	22,75	25,74	9,3	50,9	27,3	20,1	0,0458
PCB, kongener 180	mg/kg suš.	0,544	20,73	23,49	5,4	50,2	27,4	16,4	0,0444
Suma PCB(CHA1)	mg/kg suš.	1,93	26,24	29,62	4,7	38,9	26,4	-	-
Suma PCB (CHA6)	mg/kg suš.	1,86	27,46	27,72	20,2	41,0	30,9	-	-

V tabulce 8 je porovnání vypočítaných nejistot s rokem 2012.

6. ČERPANÉ NÁKLADY NA ÚKOL

Úkoly čerpané v rámci řešení úkolu jsou v souladu s podmínkami uvedenými v zadávací dokumentaci. Vícenáklady především v oblasti zpracování a statistického vyhodnocení jsou kryty jako náklady řešitele – CSlab spol. s r.o. (Příloha 1)

7. ZÁVĚRY

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků z programů zkoušení způsobilosti vzorkování sedimentů PT/S/SE/1/2018, dále PT/CHA/1a7/6/2018 a výsledků PT 2014 až 2018.

Z provedení experimentu lze konstatovat následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je podstatně vyšší než je v současné době udávána laboratořemi
- reálná celková rozšířená nejistota je vyšší i v porovnání s rokem 2012. Vyšší nejistoty v porovnání s rokem 2012 jsou u Be, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, uhlovodíků C₁₀-C₄₀. V letošním roce se PT účastnilo více OS (22 OS) v porovnání s rokem 2012 (11 OS), proto i robustnost výsledků je větší.
- porovnání rozdílů robustních průměrů z PT a kontrolního vzorku. Nejmenší rozdíl je u As 1,1 %, Ba 6,6 %, Hg 6,9 %, od 10 % do 20 % – Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, uhlovodíky C₁₀-C₄₀. Největší rozdíl je u Be 25,3 % a Pb 26,7 %. U uhlovodíky C₁₀-C₄₀ se jednalo o nižší koncentrace.
- porovnání rozdílů robustních průměrů z PT a referenčního vzorku u všech kovů kromě Cd je do 10 %. Naopak u Cd laboratoře uváděly vyšší výsledky (+ 12,8 %), což jsou dobré výsledky v porovnání s rokem 2012, kdy největší rozdíly byly u Cd 50,3 % a Ba 29,9 %.
- porovnáním výsledků zpracovaných ANOVOU a RANOVOU se potvrdilo, že robustní metody by se měly používat, když se objevují zřetelné odlehle výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných případů (Cd, benzo[k]fluoranthen).
- laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty měření, což je znevýhodňuje oproti laboratořím s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“

- 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 sedimentu vzorkovacími skupinami, pro vzorek sedimentu, 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 vyšší než nejistota uváděná laboratořemi,
- z hlediska dalšího zlepšování laboratořím je vhodné se zaměřit především na ukazatele: EOX, uhlovodíky C₁₀-C₄₀, Be, Cd, Pb.

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/7/18 jsou použitelné pro reálné stanovení nejistot sledovaných ukazatelů a v porovnání s výsledky úkolu PRM VIII/7/12 jsou u parametrů vyšší. Počet účastníků byla o polovinu vyšší, což se také projevilo ve vypočítaných nejistotách.
- přestože vzorkovací skupiny používaly různá odběrová zařízení a různé počty dílčích vzorků z různé mocnosti sedimentu, můžeme konstatovat dobrou shodu výsledků.

Praktické využití výsledků řešení (Jedná se o konkrétní využití výstupů řešení úkolu v praxi.):

1. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
2. Zkušební laboratoře při vyhodnocení svých nejistot měření při přechodu *na novou normu ISO/IEC 17025 v příštích letech (bod 7. Požadavky na proces)* a k sjednocení nejistot zkušebních laboratořím, protože zjišťování nejistot včetně vzorkování je pro laboratoře neúměrně ekonomicky náročné.
3. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů sedimentu pro limitní hodnoty.
4. Pracovníci státní správy mohou výsledky použít při svých rozhodování s limitními hodnotami.

Předpokládané přínosy (technické, metrologické i ekonomické) výsledků řešení úkolu:

- Podklady pro legislativní odbor MZe, MŽP a MZd
- Zjistit spolehlivost výsledků ukazatelů
- Podklady pro skupinu vzorkování technické komise Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.

V současné době je otázka sedimentů velmi aktuální, protože existuje mnoho dotačních titulů (Ministerstvo zemědělství ČR) pro vytěžení a využití sedimentů. Mnoho starostů obcí se potýká s touto tematikou. Výsledky úkolů v oblasti vzorkování sedimentů byly prezentovány na konferenci Sedimenty z vodních toků a nádrží dne 1. 11. 2018 na Ministerstvu zemědělství, kde byli zástupci ministerstev, hlavně hodnotitelů a představitelů měst a obcí.

8. LITERATURA

- [1] EURACHEM ČR: KVALIMETRIE 15. Nejistota měření vyplývající z odběrů vzorků: Metodická příručka s postupy. Pokyn EURACHEM/CITAC, ve spolupráci EUROLAB, Nordtest a UK RSC Analytical Methods Committee, Praha 2008
- [2] EUROLAB-CZ: Technická zpráva č. 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot, Praha 2007
- [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. Nejistoty měření – Část 3: Pokyn pro vyjádření nejistoty měření GUM: 1995) (Pokyn ISO/IEC 98-3). ÚNMZ 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 měření, ÚNMZ, srpen 2012
- [8] CSLab, spol. s r.o.: Zprávy z PT, Praha 2014 – 2018
- [9] Metodický pokyn č. 6 odboru odpadů Ministerstva životního prostředí ke vzorkování (Věstník MŽP č. 4/2008)
- [10] Norma ČSN EN 14899 Vzorkování odpadů — Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití. ÚNMZ Praha 2006

V Praze, dne 13. 11. 2018

Ing. Alena Nižnanská

9. PŘÍLOHY