

**Závěrečná zpráva úkolu Programu rozvoje metrologie  
2008 č. IX/4/08**

**Řešitel: CSlab spol. s r.o., Bavorská 855, 155 00 Praha 5**  
RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D.

Spoluřešitelé: Prof. Ing. Miloslav Suchánek, CSc., VŠCHT Praha  
Ing. Jan Vilímeček, PVK, a.s.

**Název úkolu: Nejistoty vzorkování**



leden – listopad 2008

<b>Obsah</b>	
<b>1. Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2. Literární rešerše</b>	<b>3</b>
<b>3. Návrh metodiky výpočtu nejistot vzorkování, návrh MPZ a experimentu, jejich realizace</b>	<b>8</b>
<b>4. Statistické zpracování MPZ a experimentu</b>	<b>9</b>
<b>5. Diskuze</b>	<b>10</b>
<b>6. Závěr</b>	<b>10</b>
<b>7. Literatura</b>	<b>11</b>
<b>8. Přílohy</b>	<b>11</b>

<b>Příloha 1 - Odběrové místo</b>	
<b>Příloha 2 - Osvědčení o akreditaci</b>	
<b>Příloha 3 - Validace software</b>	
<b>Příloha 4 - Výsledky MPZ</b>	
<b>Příloha 5 - Fotodokumentace</b>	

#### **Seznam použitých zkratk:**

MPZ	mezilaboratorní porovnávání zkoušek
RM	referenční materiál
CHSK - Cr	chemická spotřeba kyslíku dichromanem
NL	nerozpuštěné látky
RAS	rozpuštěné anorganické soli
P <sub>celkový</sub>	celkový fosfor
N <sub>anorg</sub>	celkový anorganický dusík
BSK <sub>5</sub>	biochemická spotřeba kyslíku
AOX	absorbovatelné organicky vázané halogeny
TOC	celkový organický uhlík
ČOV	čistírna odpadních vod

## 1. Úvod

V současné době se nejistota vzorkování dostává do popředí zájmu jak těch, co produkují data, tedy zkušebních laboratoří, ale i těch, kteří na základě výsledků analýz provádějí hodnocení. Mnoho autorů nejistotu vzorkování řeší spíše teoreticky a neuvědomuje si dopad svých teorií na vzorkovací skupinu, laboratoř a zákazníka.

Výsledkem tohoto úkolu je stanovení nejistot vzorkování pro jednotlivé ukazatele odpadní vody. Jedná se o ukazatele: biochemická spotřeba kyslíku, celkový dusík, uhlovodíky  $C_{10} - C_{40}$ , absorbovatelné organicky vázané halogeny, celkový organický uhlík a ověření vypočtených nejistot ukazatelů z roku 2007 v mezilaboratorním porovnávání (chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou, celkového anorganického dusíku, celkového fosforu, nerozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí).

U nově zařazených ukazatelů se jedná o ukazatele dle nařízení vlády č. 229/2007. U ukazatelů TOC a  $C_{10} - C_{40}$  se jedná o ukazatele nově zařazené do legislativy.

Výsledky úkolu je možné doporučit na zpracování do právních předpisů při hodnocení limitů znečištění.

Při řešení jsme vycházeli z nejnovějších mezinárodních materiálů ( Uncertainty from sampling – Nordic Innovation Centre – Final draft June 2007 [5], Measurement uncertainty arising from sampling – EURACHEM / CITAC Guide – First Edition 2007 [1] , Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation – eurolab – Technical Report No. 1/2007 March 2007 [4]).

V rámci řešení tohoto úkolu byly provedeny následující činnosti:

- zhodnocení současného stavu v oblasti nejistot (literární rešerše)
- návrh metodiky pro výpočet nejistot vzorkování a celkové nejistoty odběru a analýzy (návrh metodiky výpočtu nejistot vzorkování, návrh MPZ a experimentu, jejich realizace)
- výpočet nejistot u ukazatelů odpadní vody (statistické zpracování MPZ a experimentu)
- stanovení maximální celkové nejistoty udávaných laboratořemi pro jednotlivé ukazatele (diskuze a závěr).

## 2. Literární rešerše

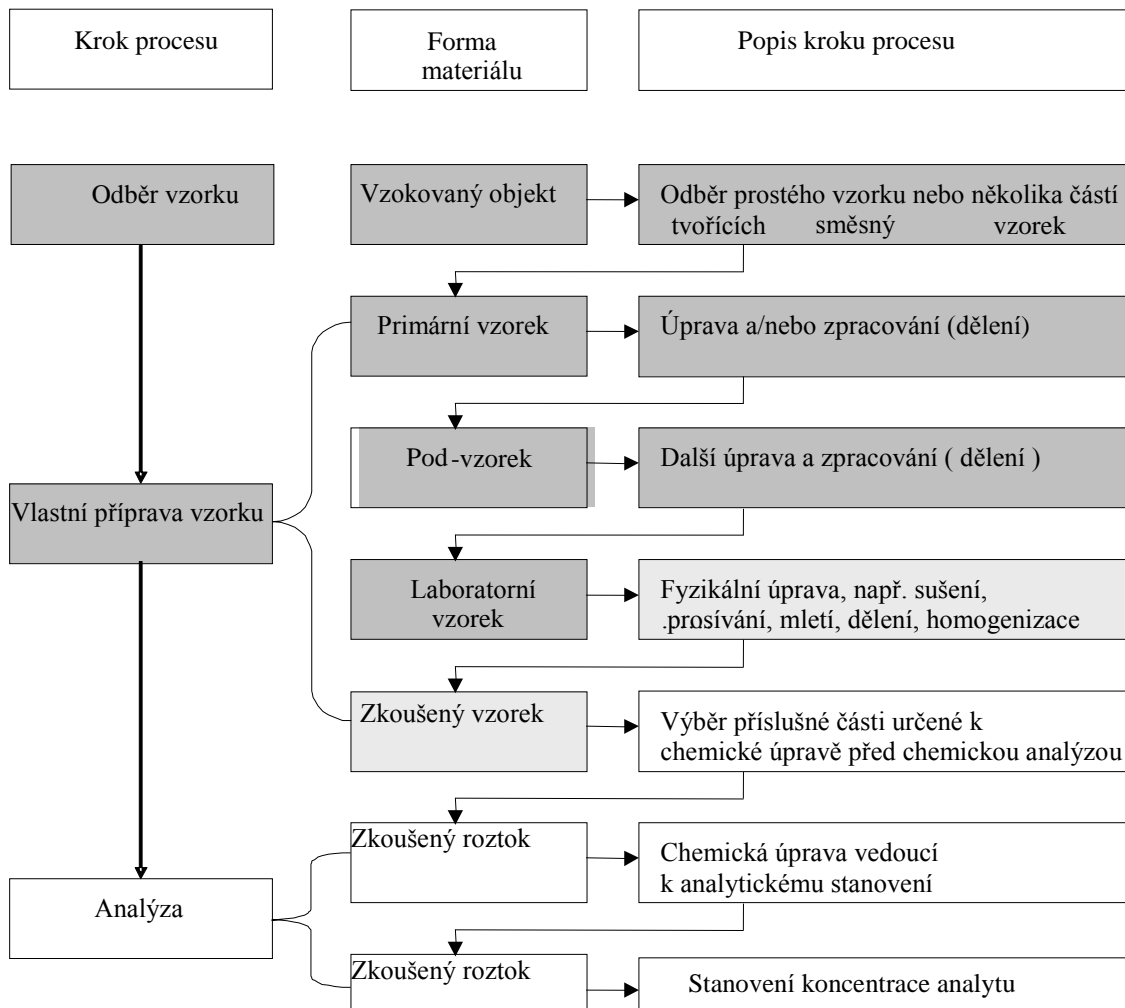
Odběr vzorků vždy přispívá k celkové nejistotě měření. Používané analytické metody umožňují a často i vyžadují použití menších zkoušených objemů. Pokud zkoušený vzorek nebude reprezentativní pro původní materiál, je zřejmé, že ani analytický výsledek nebude odpovídat reálnému stavu. Pro zajištění platnosti analýzy je tedy odběr vzorku kritickým krokem. Zde je nutné připomenout ne zcela optimální překlad slova „sampling“, který v anglosaské literatuře zahrnuje jak vzorkování, tak odběr vzorku. Protože v českých podmínkách je vzorkování obecnější pojem (činnost vedoucí k odběru a odběr reprezentativního vzorku vhodného pro daný účel) než odběr vzorku (-stanovený postup odběru vzorku dle příslušné specifikace-), odběr vzorku je tedy podmnožinou vzorkování.

Nejistoty analytických měření jsou v současné době ve většině laboratoří zpracovány na velmi dobré úrovni. Byly stanoveny např. opakovaným měřením matricových certifikovaných referenčních materiálů (CRM). Příspěvek nejistoty odběru vzorku není v nejistotě měření 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]. Tento dokument byl přeložen do českého jazyka a vyšel na podzim 2008 jako Kvalimetrie 15- [7].

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 (viz obr. 1 a tab. 1).

**Obrázek 1: Schématický diagram typického procesu měření**



**Tabulka 1: 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, proporcionalní, 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>

Příspěvek nejistoty vzorkování se skládá:

- a) z příspěvku, který souvisí s heterogenitou vzorkovaného objektu (v čase nebo místě)
- b) 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)
- c) z příspěvku, který v sobě zahrnuje zpracování vzorků, homogenizace, dělení, ukládání do vzorkovnic, konzervace, skladování a přepravu do laboratoře.

### Přístupy k odhadu nejistot

V současnosti existují dva hlavní přístupy k odhadům nejistoty [7]. První z nich, nazývaný jako "empirický", „experimentální“, "retrospektivní" či "dekompozitní (shora-dolů)", opakuje do jisté míry celý proces měření pro získání přímého odhadu nejistoty finálního výsledku měření. Druhý z nich, většinou nazývaný jako "modelový", "teoretický", "prediktivní" či "zdola-nahoru" má za cíl kvantifikovat všechny zdroje nejistoty odděleně a zkombinovat je za pomoci daného modelu. Označuje se jako za "modelový" přístup. Tyto přístupy se vzájemně nevylučují. Empirický přístup lze adaptovat k odhadům příspěvků jednoho či více vlivů nebo tříd vlivů na nejistotu. Oba přístupy zároveň lze v případě potřeby úspěšně aplikovat společně za účelem studování jednoho měřicího systému.

Při řešení našeho úkolu jsme použili empirický přístup.

### Statistický model pro empirický odhad nejistoty

K návrhu zkušebních metod pro empirický odhad nejistoty je třeba mít statistický model, popisující vztah mezi měřenou a pravou hodnotou koncentrace analytu [7]. 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 (což je doporučeno při odhadu nejistoty odběru musí být model rozšířen následovně:

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

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

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

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

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:

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

Kombinovaná nejistota měření, reprezentovaná v tomto případě výběrovou směrodatnou odchylkou měření  $s_{měření}$ , je obvykle aplikována na výsledek ve tvaru  $x \pm u$  a pokrývá pouze 68% normálního rozložení. Z tohoto důvodu použijeme rozšířenou nejistotu  $U$ , kde platí

$$U = k * u$$

kde  $k=2$ . Koeficient rozšíření  $k=2$  pokrývá na hladině pravděpodobnosti 95 % normálního rozložení.

Dále je možno použít vztah

$$U=2 \cdot s_{\text{měření}} \quad (3)$$

A pro stanovení relativní rozšířené nejistoty  $U'$

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

### Empirický odhad nejistoty

Empirickým způsobem lze nejistotu odběru vzorku stanovit následujícími způsoby - Tabulka 2 a Obrázek 2.

- 1) metodou duplicitních odběrů
- 2) jedna vzorkovací skupina použije různé techniky odběru
- 3) více vzorkovacích skupin použije stejnou techniku odběru
- 4) více vzorkovacích skupin použije různé techniky odběru (odpovídá mezilaboratornímu porovnávání)

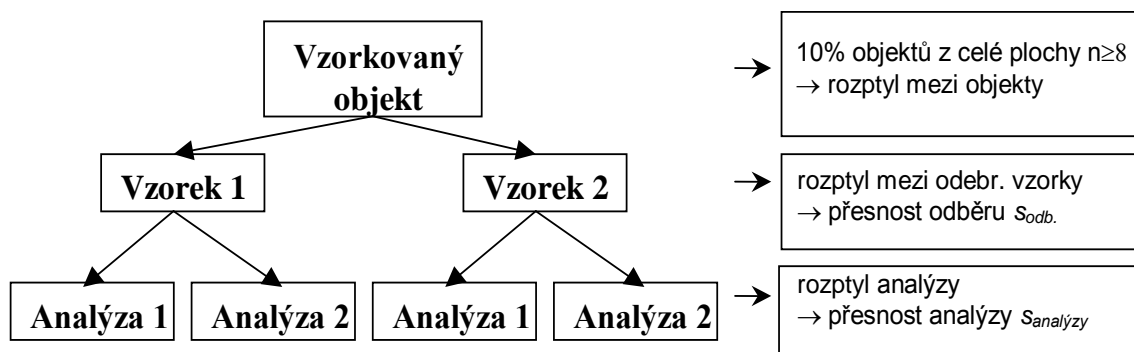
**Tabulka 2: Čtyři empirické metody odhadu kombinované nejistoty zahrnující odběr**

Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Odběr		Analýza	
				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	Více vzorkařů	Stejná	mezi vzorkaři		Ano	Ano <sup>2</sup>
4	MPO	Více vzorkařů	Různá	mezi technikami odběru + mezi vzorkaři		Ano	Ano <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zařazením certifikovaného referenčního materiálu pro analýzu lze získat informaci o vychýlení analýzy

<sup>2</sup>Vychýlení analýzy je do mezilaboratorních studií částečně nebo zcela zahrnuto účastí více laboratoří

**Obrázek 2: Vyvážená strategie odběru vzorku**



Experimentální vyvážená strategie odběru pro empirický odhad nejistoty (tedy dvojstupňové hierarchické uspořádání) s použitím "duplicitní metody".

### 3. Návrh metodiky výpočtu nejistot vzorkování, návrh MPZ a experimentu, jejich realizace

Hodnotu nejistoty vypočítáme:

**A. z výsledků mezilaboratorního porovnávání vzorkování** na čistírně odpadních vod za účasti 41 odběrových skupin.

Tyto skupiny odebírají následující vzorky:

**Odběr „A“:** dvouhodinový směsný vzorek získaný sléváním 8 dílčích vzorků stejného objemu v intervalu 15 minut.

**Odběr „B“:** 24 hodinový směsný vzorek, získaný sléváním 12 objemově stejných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin

**Odběr „C“:** 24 hodinový směsný vzorek získaný sléváním 12 objemově průtoku úměrných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin.

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

Každý účastník provedl analýzu jednotlivých stanovení dvakrát, odevzdal protokol se svými výsledky a organizátor je statisticky vyhodnotil.

**B: z výsledků experimentu s osmi vybranými vzorkovacími skupinami.** Tyto skupiny provedly dva prosté odběry, tyto vzorky rozdělily na dva dílčí vzorky a vždy provedly dvě analýzy každého vzorku dle doporučené literatury (schéma S1A1, S1A2, S2A1, S2A2, S – vzorkování, A - analýza). Celkem jsme získali 32 hodnot pro každý ukazatel a výsledky byly zpracovány dle programu ANOVA.

**C:** Pro zajištění metrologické návaznosti výsledků obdržely laboratoře kontrolní vzorek pro sledované ukazatele.

#### Realizace MPZ a experimentu a sběr dat

Pro realizaci mezilaboratorního porovnávání odběrů odpadní vody a experimentu jsme vytypovali tři čistírny odpadních vod (ČOV) firmy Severomoravské vodovody a kanalizace Ostrava, a.s., a to ČOV Karviná, ČOV Havířov a ČOV Nový Jičín. Pro realizaci MPZ a experimentu jsme zvolili ČOV Karviná, která nejvíce vyhovovala, jak po stránce zvolených sledovaných ukazatelů a jejich koncentrací, tak vzhledem k prostorovému uspořádání ČOV a volbě odběrového místa. Akce označená jako PT/S/OV/1/2008 (MPZ i experiment) se uskutečnila 27. – 28. května 2008 a vzorky se odebíraly na odtoku z ČOV (viz. Příloha 1).

CSlab spol s r.o. organizoval v roce 2008 také druhé MPZ označené jako PT/S/OV/2/2008 na ČOV Plzeň ve dnech 16. – 17. září 2008. Vzorky se odebíraly na nátoky na usazovací nádrž (viz. Příloha 1).

Z důvodů malého počtu dodaných hodnot výsledku uhlovodíků  $C_{10} - C_{40}$  byly pro vyhodnocení experimentu využity hodnoty PT/S/OV/2/2008.

Společnost CSlab spol. s r.o. je akreditovaným organizátorem MPZ Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. a má tento program akreditován (viz. Příloha 2).

Odborným garantem těchto MPZ byl Ing. Jan Vilímeček (Pražské vodovody a kanalizace, a.s.,



vedoucí oddělení laboratorní kontroly odpadních vod) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol s r.o. ).

## **MPZ**

Zájemci o toto mezilaboratorní porovnávání, označené jako PT/S/OV/1/2008 a PT/S/OV/2/2008 Vzorkování odpadní vody, se přihlásili k účasti na základě zveřejněných přihlášek na webu firmy (www.cslab.cz).

Účastníci MPZ obdrželi informace k těmto MPZ, protokol k zaznamenání výsledků analýz a sami si odebrali vzorky odpadní vody, analyzovali je a zaslali výsledky v uvedeném termínu na adresu CSlab spol. s r.o.

PT/S/OV/1/2008 se zúčastnilo celkem 41 odběrových skupin, z toho 3 odběrové skupiny byly ze Slovenské republiky a PT/S/OV/2/2008 se zúčastnilo 44 odběrových skupin.

## **Experiment**

CSlab spol. s r.o. oslovil k účasti na experimentu 10 akreditovaných zkušebních laboratoří. Byly vybírány akreditované laboratoře s mnohaletou zkušeností se vzorkováním odpadní vody. Tyto odběrové skupiny se zároveň účastnily i MPZ PT/S/OV/1/2008.

Vlastní realizace experimentu se uskutečnila 28. 5. 2008. Účastníci experimentu odebírali dva prosté vzorky dle instrukcí CSlab spol s r.o. a obdrželi kontrolní vzorky, dále protokol k zapisování výsledků. Ve stanoveném termínu zaslali účastníci výsledky analýz na adresu CSlab spol. s r.o. (jak odebrané odpadní vody, tak výsledky kontrolních vzorků).

## **4. Statistické zpracování MPZ a experimentu**

### **MPZ**

Zkoušky v mezilaboratorním porovnávání jsou navrženy tak, aby výsledky zkoušek odpovídaly schématu pokusu s jednoduchými úrovněmi posuzovaného ukazatele se dvěma opakováními. Znamená to, že každý účastník zasílá na předepsaném protokolu vždy dvě hodnoty analytické veličiny, získaných měření za podmínek opakovatelnosti. Z dodaných výsledků se vypočítá aritmetický průměr, směrodatná odchylka za podmínek opakovatelnosti  $s_r$  nebo reprodukovatelnosti  $s_R$ , směrodatná odchylka mezi laboratořemi  $s_L$  a vychýlení u všech ukazatelů a účastníků vzhledem ke vztažné hodnotě. Jako přijatá vztažná hodnota je považován průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků [3].

### **Experiment**

Pro výpočet parametrů byl použit postup uvedený v literatuře [5]. Literatura [1] používá výpočet pomocí programu RANOVA–

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

Příklad rozdílů výsledků dokumentuje Příloha 3.

### **Kontrolní vzorky**

Kontrolní vzorky byly zpracovány podle testu vychýlení z Kvalimetrie 14 [2].

$$|x_e - x_c| \leq k \sqrt{u_e^2 + x_c^2} \quad (5)$$

-  $x_e$  a  $x_c$  je experimentálně stanovená hodnota a hodnota příslušného standardu  
 -  $u_e$  a  $u_c$  je nejistota experimentálně stanovená a nejistota vztažné hodnoty,  $k$  je příslušný koeficient rozšíření.

Výsledky testu vychýlení jsou uvedeny v Příloze 4 tabulce P4H a vypočítané nejistoty celkové, odběru a analýzy jsou uvedeny v Tabulce 3.

**Tabulka 3: Směrodatné odchylky vzorkování a analýzy a celkové**  
 ( *výsledky pro AOX jsou uvedeny v  $\mu\text{g.l}^{-1}$*  )

ukazatel	$\bar{X}$	S <sub>odběru</sub> <sup>-1</sup> mg.l	S <sub>analýzy</sub> <sup>-1</sup> mg.l	S <sub>celková</sub> <sup>-1</sup> mg.l	U <sup>'</sup> <sub>odběru</sub> %	U <sup>'</sup> <sub>analýzy</sub> %	U <sup>'</sup> <sub>celková</sub> %
AOX	63,16	5,0528	11,0255	12,0255	17,46	8,00	19,21
BSK5	2,02	0,0851	0,1173	0,1449	5,81	4,22	7,18
C10-40	0,91	0,0354	0,0791	0,0867	8,72	3,90	9,55
CHSK <sub>Cr</sub>	23,10	0,8234	0,9214	1,2357	3,99	3,57	5,35
Nanorg	9,22	0,1725	0,15	0,2286	1,63	1,87	2,48
Ncelk	10,44	0,1304	0,272	0,3016	2,61	1,25	2,89
NL	3,34	0,2469	0,2165	0,3284	6,48	7,39	9,82
Pcelk	0,53	0,0092	0,0342	0,0354	6,43	1,74	6,66
RAS	486,00	8,438	4,3301	9,4842	0,89	1,74	1,95
TOC	7,65	0,2558	0,5374	0,5952	7,02	3,34	7,77

## 5. Diskuze

Variační koeficient reprodukovatelnosti u sledovaných ukazatelů (Příloha 4, Tabulka P4K a P4L) je větší než vypočtené nejistoty analýz a vzorkování u experimentu, stejně tak laboratořemi uváděné rozšířené nejistoty. Je to způsobené tím, že se MPZ účastnilo více laboratoří, tedy tento soubor je robustní a ukazatele byly sledovány v delším časovém období. Výsledky nejistot z experimentu jsou nad očekávání velmi nízké (odtok byl homogenní). Velmi zajímavým způsobem se projevuje nejistota odběru vzorku u nerozpuštěných látek (NL). Výsledky MPZ jsou uvedeny v Příloze 4.

Větší nejistota vzorkování vůči analýze je u parametrů silně ovlivněných podílem částic, tj. Pcelk., TOC a AOX. U CHSK<sub>Cr</sub> se to neprojevuje, protože v odtoku je již dominantní rozpuštěný podíl CHSK<sub>Cr</sub>, na rozdíl od přítoků na ČOV. Nerozpuštěné látky mají výsledek již blízko meze stanovitelnosti, tudíž jsou podíly obou typů nejistot vyrovnané.

Odtok byl homogenní. AOX by se měl pro tyto účely filtrovat, tím, že uvedený soubor zachycuje jak filtrované, tak nefiltrované vzorky, dochází k velkému rozptylu výsledků. Důležitým krokem je předběžná úprava vzorků, která je upravena právními předpisy, a to takto: NL - ruční roztřepání, celkový fosfor CHSK<sub>Cr</sub> - homogenizace, ostatní ukazatele – filtrace. Výsledky testu vychýlení laboratoří jsou velmi dobré a dokládají velmi vysokou úroveň výsledků poskytovaných laboratořemi.

## 6. Závěr

Pro stanovení jednotlivých ukazatelů byla ověřena metrologická návaznost měření pomocí komerčních RM používaných laboratořemi. Lze konstatovat, že většina zúčastněných laboratoří poskytuje věrohodné výsledky.

Velmi omezujícím faktorem pro experimentální zjišťování nejistot je značná ekonomická náročnost, zvláště pro studii prováděnou jednou laboratoří. Pravděpodobně nejvýhodnější a nejvíce robustní je stanovení příspěvku nejistoty odběru vzorku pomocí mezilaboratorních porovnání odběru vzorků. Tento závěr je v souladu s [4].

Z hlediska zpoplatněných ukazatelů je nejvýznamnější hodnota nejistoty měření na koncentrační úrovni limitní hodnoty. Studie ukázala, že tyto hodnoty jsou výrazně nižší, než se očekávalo. Tento fakt je velice významný pro případnou tvorbu maximálních legislativních hodnot nejistot. Nejistota měření je koncentračně závislý parametr, z hlediska legislativy jsou nejvýznamnější nejistoty stanovení na koncentrační úrovni limitní hodnoty. Rozšířené nejistoty stanovené v tomto úkolu jsou pro většinu sledovaných ukazatelů významně nižší než nejistoty analytických stanovení uváděných laboratořemi. Z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.

Experiment prokázal odpovídající úroveň nejistot u zpoplatněných ukazatelů v roce 2007 a 2008, v letošním roce došlo k rozšíření počtu sledovaných ukazatelů a zařazení nových ukazatelů sledovaných legislativou.

## 7. Literatura

- [1] Eurachem / CITAC Guide – Measurement uncertainty arising from sampling. First Edition 2007.
- [2] Kvalimetrie 14. Používání referenčních materiálů v chemické analýze. Metodická příručka. Kolektiv autorů (2004).
- [3] ČSN ISO 5725 Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření 2007.
- [4] Eurolab – Technical Report No. 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation.
- [5] Nordic Innovation Centre. Uncertainty from samplig. Final draft June 2007.
- [6] Zpráva ze zkoušení způsobilosti CSLab s.r.o. Praha PT/OV/1/2007.
- [7] Kvalimetrie 15. Použití informací o nejistotě k posuzování shody, Nejistoty měření vyplývající z odběru vzorků. Metodická příručka. Kolektiv autorů (2008).

Vypracoval: RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D.

18. 11 2008

# 8. Přílohy

## Příloha 1: Odběrová místa

MPZ PT/S/OV/1/2008

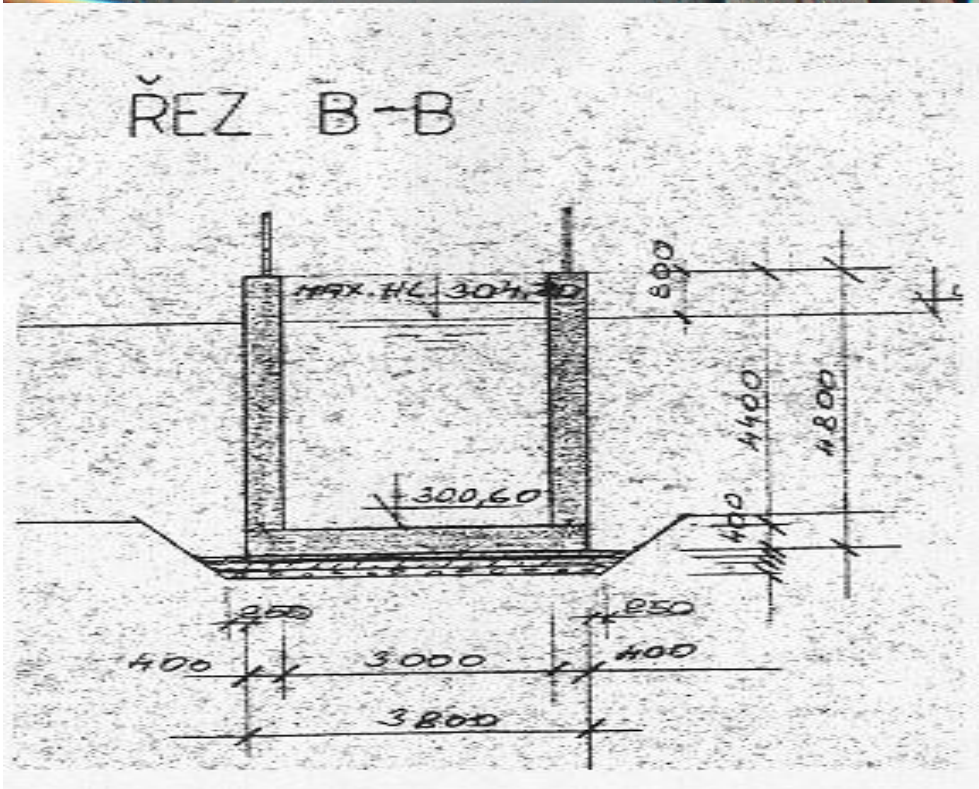
ČOV Karviná

(rozměry odběrového žlabu: 100 cm šířka, 135 cm hloubka, voda min. 15 cm)





MPZ PT/S/OV/2/2008  
ČOV Plzeň



## Příloha 2: Osvědčení o akreditaci

  
NÁRODNÍ AKREDITAČNÍ ORGÁN  
Český institut pro akreditaci,  
obecně prospěšná společnost  
110 00 Praha 1 - Nové Město, Opčelalova 41

vydává

# OSVĚDČENÍ O AKREDITACI

č. 402 / 2008

pro  
organizátor programů zkoušení způsobilosti č. 7003

**CSLab spol. s r.o.**  
(IČ 27112969)  
**Bavorská 856, 155 00 Praha 5**

Předmět akreditace:

Programy zkoušení způsobilosti v oblasti fyzikálně-chemických, chemických a mikrobiologických zkoušek vod, ovzduší, zemin a odpadů, vzorkování vod a kalů a senzorické analýzy vod v rozsahu uvedeném v příloze tohoto osvědčení.

Jmennem akreditovaného organizátora programu zkoušení způsobilosti jedná Ing. Alena Nižnanská a za správnost zpráv odpovídají Ing. Alena Nižnanská a RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D.

Toto osvědčení o akreditaci vydal Český institut pro akreditaci, o.p.s. na základě posouzení splnění akreditačních kritérií podle MPA 20-01-08

a po zjištění, že organizátor programů zkoušení způsobilosti je odborně způsobilý, objektivní a nezávisle provádět programy zkoušení způsobilosti v rozsahu předmětu akreditace. MPA 20-01-08 obsahuje překlad textu dokumentu ILAC G13:2007 „Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes“ a jsou součástí v souladu s požadavky dokumentu ISO/IEC Guide 43-1:1997.

Adresář tohoto osvědčení je povinen používat při své činnosti v rozsahu tohoto osvědčení a po dobu jeho platnosti vedle svého názvu označení „akreditační organizátor programů zkoušení způsobilosti č. 7003“, pokud dodržuje veškeré příslušné předpisy vztahující se k činnosti akreditačního organizátora programů zkoušení způsobilosti, včetně předpisů vydaných Českým institutem pro akreditaci, o.p.s.

Průběžně se, že adresář tohoto osvědčení neplní akreditační kritéria rozhodně po jeho vydání a závazky podmínějící akreditaci, může Český institut pro akreditaci, o.p.s. účinnost tohoto osvědčení pozastavit nebo osvědčení o akreditaci zrušit nebo změnit.

Toto osvědčení platí do: **20.09.2013**

V Praze dne: 26.09.2008



  
Ing. Jiří Růžička, MBA  
ředitel  
Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.

Poučení:  
Proti tomuto osvědčení, pokud jde o rozsah předmětu akreditace, má adresář možnost podat písemné námítky do 10 dnů od jeho převzetí. Námítky nemají odkladný účinek.



### Příloha 3: Validace použitého software a

( makra programu Microsoft Excel 2007 )

Vstupní data: viz [1] strana 36

Vzorek	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

Výsledky z literatury [1]

$s_r$  analýzy = 148,18063

$s_r$  odběru = 518,16089

Výpočet – viz. tabulka na následující straně

$s_r$  analýzy = 148,1806

$s_r$  odběru = 518,1609

Software lze považovat za validovaný.

Porovnání výpočtu ANOVA / RANOVA

	ANOVA	RANOVA
$U_{\text{analytická}}$	6,82	7,62
$U_{\text{odběru}}$	23,85	14,47
$U_{\text{analytická}}$	24,80	16,36



**ANOVA calculations - uncertainty of analyses and sampling (one-way ANOVA) Testovací data set**

Can be used if up to 10 sample targets are analysed in split/duplicate design

Plot in the number of sample targets, (target Ld.) and the analytical data, in cells with red border.

Calculations results are shown in yellow cells

Number of sample targets i: 8

Sample	Anal 1 = S1A1	Anal 2 = S1A2	Anal 1 = S2A1	Anal 2 = S2A2	Mean, S1 $\bar{x}_{i1}$	Mean, S2 $\bar{x}_{i2}$	Squares of differences - within groups (of S1) $2 * (D_{i1(i)})^2$	Squares of differences - within groups (of S2) $2 * (D_{i2(i)})^2$	Mean of S1 and S2 $\bar{x}_i$	Squares of differences - within groups (of ST) $(D_{i(i)})^2$
52	3698	4136	4490	4620	4018.5	4579.5	29040.5	25764.5	4299	76680.25
88	3210	3663	4221	4128	3951.5	4183.5	3444.5	2812.5	4067.5	11238
89	3708	3603	4241	3762	3905.5	3921.5	13012.5	33920.5	4883.5	287984
114	3028	4754	5492	5418	4891	5433	37638	678	5182	73441
185	4940	4401	4248	4191	4520.5	4219.5	28560.5	1824.5	4370	22820.25
189	5182	5023	4832	4832	5102.5	4750.5	12840.5	15684.5	4928.5	30978
230	3028	3224	3222	2601	3128	2562	19208	7442	3044	6724
269	3069	4283	4131	3768	4124.5	3950.5	50244.5	58324.5	4042	8806.25
					0	0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0	0

Comments: For S1:  
The difference:  $D_{i1(i)}$   
 $|x_{i11} - \bar{x}_{i1}|$   
=  
 $|x_{i21} - \bar{x}_{i1}|$

Comments: For S2:  
The difference:  $D_{i2(i)}$   
 $|x_{i12} - \bar{x}_{i2}|$   
=  
 $|x_{i22} - \bar{x}_{i2}|$

Comments: for ST:  
The difference:  $(D_{i(i)})$   
 $|\bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2}|$   
=  
 $|\bar{x}_i - \bar{x}_{i2}|$

Mean value of all measurement  $\bar{X} = 4345.5625$

**Calculation of analytical uncertainty**

Sum of Squares	SS <sub>anal</sub>	351320
Degree of freedom	df <sub>anal</sub>	16
Variance analyse	V <sub>anal</sub>	21957.5
Standard deviation	SD <sub>anal</sub>	148.1806
relative std Deviation	RSD <sub>anal</sub> (%)	3.41

**Calculation of sampling uncertainty**

Sum of Squares sampling	SS <sub>sample</sub>	4471511
Degree of freedom	df <sub>sample</sub>	8
Variance sampling	V <sub>sample</sub>	266490.6875
Standard deviation (if V <sub>sample</sub> < 0, see expl. under) relative std Deviation	SD <sub>sample</sub>	518.1609
	RSD <sub>sample</sub> (%)	11.92

**Formular used in the calculation of analytical uncertainty**

$$SS_{anal} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (D_{ij})^2 = 2 * \sum_{i=1}^k [D_{i1(i)}^2 + D_{i2(i)}^2]$$

$V_{anal} = SS_{anal} / df_{anal}$   
 $df_{anal} = i * j * k - i - j = (N * n - N)$   
 $N = n$  = number of samples collected  
 $n = j$  = number of samples collected from each sample target  
 $i =$  number of sample targets  
 $k =$  number of test samples analysed of each sample

$SD_{anal} = \sqrt{V_{anal}}$   
 $RSD_{anal}(\%) = (SD_{anal} / \bar{X}) * 100$

**Formular used in the calculation of sampling uncertainty**

$$SS_{sample} = \sum_{i=1}^k \left[ \sum_{j=1}^n (\bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2})^2 + \sum_{j=1}^n (\bar{x}_{i1} - \bar{x}_i)^2 + \sum_{j=1}^n (\bar{x}_{i2} - \bar{x}_i)^2 \right]$$

$$4 * \sum_{i=1}^k (D_{i(i)})^2$$

$V_{sample} = (SS_{sample} / df_{sample} - SS_{anal} / df_{anal}) / 2$   
 $df_{sample} = i * j = (N * n - N_i)$   
 $N_i = i$  = number of sample targets  
 $n = j$  = number of samples collected of each sample target

$SD_{sample} = \sqrt{V_{sample}}$   
 If  $V_{sample} < 0$ ,  $SD_{sample}$  is conventionally set to zero  
 $RSD_{sample}(\%) = (SD_{sample} / \bar{X}) * 100$

## Příloha 4: Výsledky MPZ

### Výsledky MPZ

V rámci akce byly sledovány i další ukazatele pH, BSK-5 (biochemická spotřeba kyslíku), celkový dusík, amoniakální dusík a AOX (absorbovatelné organicky vázané halogeny).

**Tabulka P4A: Výsledky ukazatelů PT/S/OV/1/2008**

Ukazatel/jednotka	Průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka						Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
			opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]				
CHSK-Cr VOA [mg/l]	22,9	22,9	1,1	4,8	2,3	2,5	10,9	16,0	29,8	±30	
RAS VOA [mg/l]	481	481	9	1,9	16	19	4,0	409	553	±15	
N celkový VOA [mg/l]	10,3	10,3	0,4	3,9	0,9	1,0	9,7	7,7	12,9	±25	
N anorganický VOA [mg/l]	9,0	9,0	0,2	2,2	0,6	0,6	6,7	6,8	11,3	±25	
AOX VOA [µg/l]	61	61	3	4,9	13	14	23,0	31	92	±50	
TOC VOA [mg/l]	8,6	8,6	0,2	2,3	1,2	1,2	14,0	6,5	10,8	±25	
BSK-5 VOA [mg/l]	2,5	-	0,2	8,0	1,0	1,0	40,0	méně než 5 mg/l			
NL VOA [mg/l]	4	-	0	0,0	2	2	50,0	méně než 10 mg/l			
P celkový VOA [mg/l]	0,52	0,52	0,01	1,9	0,03	0,03	5,8	0,36	0,68	±30	
Uhlovodíky C10 - C40 VOA [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	méně než 0,3 mg/l			
CHSK-Cr VOB [mg/l]	24,4	24,4	1,4	5,7	4,0	4,2	17,2	17,1	31,7	±30	
RAS VOB [mg/l]	471	471	8	1,7	22	23	4,9	400	542	±15	
N celkový VOB [mg/l]	10,7	10,7	0,3	2,8	0,8	0,9	8,4	8,0	13,4	±25	
N anorganický VOB [mg/l]	9,7	9,7	0,4	4,1	0,7	0,8	8,2	7,3	12,1	±25	
AOX VOB [µg/l]	70	70	3	4,3	18	18	25,7	35	105	±50	
TOC VOB [mg/l]	8,8	8,8	0,3	3,4	1,4	1,5	17,0	6,6	11,0	±25	
BSK-5 VOB [mg/l]	2,8	-	0,1	3,6	0,8	0,8	28,6	méně než 5 mg/l			
NL VOB [mg/l]	5	-	0	0,0	2	2	40,0	méně než 10 mg/l			
P celkový VOB [mg/l]	0,63	0,63	0,02	3,2	0,06	0,07	11,1	0,44	0,82	±30	
Uhlovodíky C10 - C40 VOB [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	méně než 0,3 mg/l			
CHSK-Cr VOC [mg/l]	23,8	23,8	1,2	5,0	2,0	2,3	9,7	16,7	30,9	±30	
RAS VOC [mg/l]	470	470	8	1,7	14	16	3,4	400	541	±15	
N celkový VOC [mg/l]	11,0	11,0	0,3	2,7	0,6	0,7	6,4	8,3	13,8	±25	
N anorganický VOC [mg/l]	9,7	9,7	0,1	1,0	0,3	0,4	4,1	7,3	12,1	±25	
AOX VOC [µg/l]	64	64	4	6,3	15	16	25,0	32	96	±50	
TOC VOC [mg/l]	8,7	8,7	0,2	2,3	1,1	1,1	12,6	6,5	10,9	±25	
BSK-5 VOC [mg/l]	2,4	-	0,1	4,2	0,6	0,6	25,0	méně než 5 mg/l			
NL VOC [mg/l]	5	-	0	0,0	2	2	40,0	méně než 10 mg/l			
P celkový VOC [mg/l]	0,65	0,65	0,11	16,9	0,12	0,16	24,6	0,46	0,85	±30	
Uhlovodíky C10 - C40 VOC [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	méně než 0,3 mg/l			

Minimum, Maximum – hodnoty pro udělení Osvědčení, Tolerance v % - interval pro udělení Osvědčení o účasti ve zkoušení způsobilosti, , u pH tolerance v jednotkách pH

VOB - vlastní odběr vzorku typu „B“  
 VOA - vlastní odběr vzorku typu „A“  
 VOC - vlastní odběr vzorku typu „C“

**Tabulka P4B: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/S/OV/1/2008**

Ukazatel/jednotka	Laboratoře celkem	Průměr	Vztažná hodnota	Průměr $U_{lab}$	Průměr $U_{lab}$ v %	Minim. $U_{lab}$	Minim. $U_{lab}$ v %	Maxim. $U_{lab}$	Maxim. $U_{lab}$ v %	
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	35	22,9	22,9	3,3	14,4	1	4,4	6,1	26,6
RAS VOA	[mg/l]	36	481	481	48	10	9	1,9	100	20,8
N celkový VOA	[mg/l]	31	10,3	10,3	1,3	12,6	0,3	2,9	2,2	21,4
N anorganický VOA	[mg/l]	22	9	9	1,1	12,2	0,3	3,3	1,8	20
AOX VOA	[μg/l]	15	61	61	13	21,3	5	8,2	20	32,8
TOC VOA	[mg/l]	12	8,6	8,6	1,3	15,1	0,5	5,8	2,7	31,4
BSK-5 VOA	[mg/l]	27	2,5	-	0,4	16	0,1	4	1,1	44
NL VOA	[mg/l]	29	4	-	1	25	0,2	5	3	75
P celkový VOA	[mg/l]	28	0,52	0,52	0,06	11,5	0,03	5,8	0,13	25
Uhlovodíky C10 - C40 VOA	[mg/l]	6	-	-	0,02	-	0,02	-	0,03	-
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	35	24,4	24,4	3,5	14,3	1,3	5,3	6,4	26,2
RAS VOB	[mg/l]	35	471	471	47	10	10	2,1	100	21,2
N celkový VOB	[mg/l]	30	10,7	10,7	1,4	13,1	0,3	2,8	2,4	22,4
N anorganický VOB	[mg/l]	21	9,7	9,7	1,2	12,4	0,3	3,1	1,9	19,6
AOX VOB	[μg/l]	16	70	70	14	20	5	7,1	22	31,4
TOC VOB	[mg/l]	13	8,8	8,8	1,2	13,6	0,6	6,8	2,5	28,4
BSK-5 VOB	[mg/l]	26	2,8	-	0,5	17,9	0,1	3,6	1,2	42,9
NL VOB	[mg/l]	29	5	-	1	20	0,3	6	3	60
P celkový VOB	[mg/l]	28	0,63	0,63	0,07	11,1	0,03	4,8	0,16	25,4
Uhlovodíky C10 - C40 VOB	[mg/l]	8	-	-	0,02	-	0,01	-	0,03	-
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	12	23,8	23,8	3,5	14,7	1,5	6,3	5,8	24,4
RAS VOC	[mg/l]	12	470	470	43	9,1	10	2,1	60	12,8
N celkový VOC	[mg/l]	11	11	11	1,5	13,6	0,5	4,5	2,3	20,9
N anorganický VOC	[mg/l]	9	9,7	9,7	1,4	14,4	0,9	9,3	1,9	19,6
AOX VOC	[μg/l]	7	64	64	14	21,9	5	7,8	22	34,4
TOC VOC	[mg/l]	7	8,7	8,7	1,2	13,8	0,6	6,9	2,3	26,4
BSK-5 VOC	[mg/l]	11	2,4	-	0,4	16,7	0,2	8,3	0,8	33,3
NL VOC	[mg/l]	12	5	-	1	20	0,2	4	3	60
P celkový VOC	[mg/l]	12	0,65	0,65	0,07	10,8	0,03	4,6	0,1	15,4
Uhlovodíky C10 - C40 VOC	[mg/l]	3	-	-	0,04	-	0,02	-	0,06	-

$U_{ref}$  – rozšířená nejistota vztažné hodnoty

Laboratoře celkem – počet laboratoří, které uvedly do protokolu spolu s výsledky daného ukazatele i rozšířenou nejistotu

Průměr – průměr výsledků ukazatele vypočítaný ze všech dodaných hodnot po vyloučení odlehlých výsledků

Průměr  $U_{lab}$  – průměr rozšířené nejistoty, který byl vypočítaný z hodnot, které uvedly laboratoře

Minim.  $U_{lab}$  – minimální rozšířená nejistota daného ukazatele, minimální hodnota, kterou uvedla jedna z laboratoří

Maxim.  $U_{lab}$  – maximální rozšířená nejistota daného ukazatele, maximální hodnota, kterou uvedla jedna z laboratoří

## Výsledky PT/S/OV/2/2008

### Tabulka P4C: Výsledky ukazatelů PT/S/OV/2/2008

Ukazatel/jednotka		Průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka					Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
				opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]			
BSK-5 VOA	[mg/l]	534	534	19	3,6	61	64	12	401	668	±25
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	1011	1011	25	2,5	99	102	10,1	758	1264	±25
NL VOA	[mg/l]	395	395	12	3	59	60	15,2	296	494	±25
RAS VOA	[mg/l]	438	438	22	5	42	47	10,7	329	548	±25
N celkový VOA	[mg/l]	63,3	63,3	1,1	1,7	9,9	10	15,8	44,3	82,3	±30
N anorganický VOA	[mg/l]	40,9	40,9	0,8	2	2,8	2,9	7,1	32,7	49,1	±20
N - NH <sub>4</sub> VOA	[mg/l]	40,6	40,6	0,8	2	2,8	2,9	7,1	32,5	48,7	±20
P celkový VOA	[mg/l]	9,3	9,3	0,3	3,2	1,7	1,7	18,3	6,5	12,1	±30
Hg VOA	[μg/l]	2,29	-	0,25	10,9	1,01	1,04	45,4	-	-	-
AOX VOA	[μg/l]	164	-	7	4,3	59	59	36	-	-	-
Uhlovodíky C10 - C40 VOA	[mg/l]	2,4	-	1	41,7	2,4	2,6	108,3	-	-	-
TOC VOA	[mg/l]	265	265	9	3,4	48	49	18,5	172	358	±35
BSK-5 VOB	[mg/l]	392	392	15	3,8	31	35	8,9	294	490	±25
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	766	766	21	2,7	73	76	9,9	575	958	±25
NL VOB	[mg/l]	301	301	14	4,7	34	37	12,3	226	376	±25
RAS VOB	[mg/l]	419	419	16	3,8	39	42	10	314	524	±25
N celkový VOB	[mg/l]	44,3	44,3	0,8	1,8	7,1	7,2	16,3	31	57,6	±30
N anorganický VOB	[mg/l]	26,6	26,6	0,7	2,6	2,1	2,3	8,6	21,3	31,9	±20
N - NH <sub>4</sub> VOB	[mg/l]	26,1	26,1	0,7	2,7	2,2	2,3	8,8	20,9	31,3	±20
P celkový VOB	[mg/l]	7	7	0,2	2,9	0,8	0,8	11,4	4,9	9,1	±30
Hg VOB	[μg/l]	0,81	-	0,1	12,3	0,49	0,5	61,7	-	-	-
AOX VOB	[μg/l]	143	-	10	7	59	60	42	-	-	-
Uhlovodíky C10 - C40 VOB	[mg/l]	1,4	-	0,4	28,6	1,2	1,2	85,7	-	-	-
TOC VOB	[mg/l]	195	195	11	5,6	31	33	16,9	127	263	±35
BSK-5 VOC	[mg/l]	385	385	11	2,9	27	29	7,5	289	481	±25
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	772	772	22	2,8	47	52	6,7	579	965	±25
NL VOC	[mg/l]	304	304	22	7,2	43	48	15,8	228	380	±25
RAS VOC	[mg/l]	433	433	19	4,4	34	39	9	325	541	±25
N celkový VOC	[mg/l]	42,5	42,5	0,9	2,1	6,4	6,4	15,1	29,8	55,3	±30
N anorganický VOC	[mg/l]	26	26	0,4	1,5	1,8	1,9	7,3	20,8	31,2	±20
N - NH <sub>4</sub> VOC	[mg/l]	25,7	25,7	0,4	1,6	1,6	1,7	6,6	20,6	30,8	±20
P celkový VOC	[mg/l]	6,5	6,5	0,4	6,2	1,2	1,2	18,5	4,6	8,5	±30
Hg VOC	[μg/l]	0,6	-	0,02	3,3	0,28	0,28	46,7	-	-	-
AOX VOC	[μg/l]	163	163	11	6,7	48	49	30,1	82	245	±50
Uhlovodíky C10 - C40 OC	[mg/l]	1	1	0,1	10	0,3	0,3	30	0,5	1,5	±50
TOC VOC	[mg/l]	219	219	7	3,2	15	17	7,8	142	296	±35

Některé ukazatele nebyly hodnoceny podle Z-skóre, protože výsledky vykazovaly velký rozptyl (AOX, Hg, C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub>).

**Tabulka P4D: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/S/OV/2/2008**

Ukazatel/jednotka	Laboratoře celkem	Průměr	Vztažná hodnota	Průměr U <sub>lab</sub>	Průměr U <sub>lab</sub> v %	Minim. U <sub>lab</sub>	Minim. U <sub>lab</sub> v %	Maxim. U <sub>lab</sub>	Maxim. U <sub>lab</sub> v %	
BSK-5 VOA	[mg/l]	37	534	534	87	16,3	33	6,2	136	25,5
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	39	1011	1011	121	12,0	58	5,7	242	23,9
NL VOA	[mg/l]	38	395	395	55	13,9	13	3,3	99	25,1
RAS VOA	[mg/l]	36	438	438	52	11,9	16	3,7	86	19,6
N celkový VOA	[mg/l]	32	63,3	63,3	9,0	14,2	4,2	6,6	16,3	25,8
N anorganický VOA	[mg/l]	27	40,9	40,9	5,9	14,4	1,8	4,4	10,6	25,9
N - NH4 VOA	[mg/l]	38	40,6	40,6	4,4	10,8	1,5	3,7	10,6	26,1
P celkový VOA	[mg/l]	37	9,3	9,3	1,1	11,8	0,4	4,3	2,3	24,7
Hg VOA	[µg/l]	15	2,29	-	0,46	20,1	0,03	1,3	1,00	43,7
AOX VOA	[µg/l]	15	164	-	28	17,1	7	4,3	43	26,2
Uhlovodíky C10 - C40 VOA	[mg/l]	12	2,4	-	0,6	25,0	0,1	4,2	2,6	108,3
TOC VOA	[mg/l]	9	265	265	41	15,5	28	10,6	70	26,4
BSK-5 VOB	[mg/l]	37	392	392	64	16,3	26	6,6	110	28,1
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	39	766	766	92	12,0	44	5,7	168	21,9
NL VOB	[mg/l]	38	301	301	41	13,6	13	4,3	96	31,9
RAS VOB	[mg/l]	36	419	419	48	11,5	16	3,8	77	18,4
N celkový VOB	[mg/l]	34	44,3	44,3	6,2	14,0	3,0	6,8	12,2	27,5
N anorganický VOB	[mg/l]	25	26,6	26,6	4,0	15,0	1,1	4,1	6,8	25,6
N - NH4 VOB	[mg/l]	38	26,1	26,1	2,9	11,1	0,9	3,4	6,8	26,1
P celkový VOB	[mg/l]	38	7,0	7,0	0,8	11,4	0,3	4,3	1,7	24,3
Hg VOB	[µg/l]	17	0,81	-	0,16	19,8	0,03	3,7	0,41	50,6
AOX VOB	[µg/l]	14	143	-	24	16,8	8	5,6	44	30,8
Uhlovodíky C10 - C40 VOB	[mg/l]	12	1,4	-	0,3	21,4	0,1	7,1	1,3	92,9
TOC VOB	[mg/l]	8	195	195	29	14,9	20	10,3	54	27,7
BSK-5 VOC	[mg/l]	13	385	385	61	15,8	26	6,8	91	23,6
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	14	772	772	87	11,3	46	6,0	127	16,5
NL VOC	[mg/l]	14	304	304	39	12,8	13	4,3	64	21,1
RAS VOC	[mg/l]	14	433	433	46	10,6	16	3,7	67	15,5
N celkový VOC	[mg/l]	13	42,5	42,5	4,9	11,5	3,8	8,9	8,0	18,8
N anorganický VOC	[mg/l]	10	26,0	26,0	3,2	12,3	1,2	4,6	5,4	20,8
N - NH4 VOC	[mg/l]	14	25,7	25,7	2,5	9,7	1,1	4,3	4,0	15,6
P celkový VOC	[mg/l]	14	6,5	6,5	0,7	10,8	0,3	4,6	1,7	26,2
Hg VOC	[µg/l]	9	0,60	-	0,11	18,3	0,03	5,0	0,19	31,7
AOX VOC	[µg/l]	8	163	163	26	16,0	13	8,0	38	23,3
Uhlovodíky C10 - C40 VOC	[mg/l]	8	1,0	1,0	0,2	20,0	0,1	10,0	0,4	40,0
TOC VOC	[mg/l]	7	219	219	29	13,2	22	10,0	57	26,0

**Tabulka P4E: Výsledky jednotlivých typů vzorků v PT/S/OV/1/2008**

Ukazatele	Jednotky	Vzorek typu VOA	Vzorek typu VOB	Vzorek typu VOC	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC
CHSK-Cr	[mg/l]	22,9	24,4	23,8	10,9	17,2	6,3
RAS	[mg/l]	481	471	470	4,0	4,9	2,1
N celkový	[mg/l]	10,3	10,7	11	9,7	8,4	4,5
N anorganický	[mg/l]	9,0	9,7	9,7	6,7	8,2	9,3
AOX	[mg/l]	61	70	64	23,0	25,7	7,8
TOC	[mg/l]	8,6	8,8	8,7	14,0	17,0	6,9
BSK-5	[mg/l]	2,5	2,8	2,4	40,0	28,6	8,3
NL	[mg/l]	4	5	5	50,0	40,0	4
P celkový	[μg/l]	0,52	0,63	0,65	5,8	11,1	4,6

VCR – variační koeficient reprodukovatelnosti

**Tabulka P4F: Výsledky jednotlivých typů vzorků v PT/S/OV/2/2008**

Ukazatele	Jednotky	Vzorek typu VOA	Vzorek typu VOB	Vzorek typu VOC	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC
BSK-5	[mg/l]	534	392	385	12	8,9	7,5
CHSK-Cr	[mg/l]	1011	766	772	10,1	9,9	6,7
NL	[mg/l]	395	301	304	15,2	12,3	15,8
RAS	[mg/l]	438	419	433	10,7	10	9
N celkový	[mg/l]	63,3	44,3	42,5	15,8	16,3	15,1
N anorganický	[mg/l]	40,9	26,6	26	7,1	8,6	7,3
N - NH <sub>4</sub>	[mg/l]	40,6	26,1	25,7	7,1	8,8	6,6
P celkový	[mg/l]	9,3	7,0	6,5	18,3	11,4	18,5
Hg	[μg/l]	2,29	0,81	0,6	45,4	61,7	46,7
AOX	[μg/l]	164	143	163	36	42	30,1
Uhlovodíky C10 - 40	[mg/l]	2,4	1,4	1	108,3	85,7	30
TOC	[mg/l]	265	195	219	18,5	16,9	7,8

**Tabulka P4G: Výsledky experimentů**

			1. prostý odběr		2. prostý odběr	
ID_Labor	Ukazatele	Jednotky	Stanoveni_1	Stanoveni_2	Stanoveni_1	Stanoveni_2
53	CHSK-Cr	[mg/l]	22,4	21,9	21,9	22,4
82			20	19	21	20
88			24,2	23	22,1	23,4
113			14,2	12,8	12,6	13,1
114			24	22	24	24
185			26,1	26,1	24,1	24,1
189			22,9	22,5	24,6	25
214			23,2	25,4	21,4	22,2
230			26	24	22	24
269			22,8	23,5	23,5	22,8
53	RAS	[mg/l]	486	491	500	512
82			476	466	484	494
88			481	493	473	490
113			464	480	456	452
114			480	482	488	480
185			490	490	490	490
189			488	494	488	503
214			480	478	476	476
230			496	492	488	484
269			488	516	490	515
53	N celkový	[mg/l]	10,5	10,6	9,5	9,5
82			11	11	11	11
88			10,1	10,5	10,2	10,4
113			11	11,1	10,8	10,9
114			11,2	11,6	11,3	11,6
185			9,4	9,4	9,7	9,7
189			10,1	10,2	10	10,1
214			9,8	9,8	9,6	9,7
230			11,4	11,4	10,7	10,9
269			10,2	10,4	10	10,3
53	N anorganický	[mg/l]	8,4	8,3	8,6	8,5
82			9,2	9,2	9,6	9,5
88			9,3	9,3	9,3	9,3
113			11,2	11,2	12,2	11,2
114			8,6	8,7	8,8	9
185			9,3	9,3	9,2	9,2
189			8,8	8,9	9,2	9,3
214			8,6	8,8	8,4	8,5
230			9,1	9,1	9,1	9,1
269			8,7	8,9	9	9
82	AOX	[µg/l]	62	60	45	47
88			93	88	82	82
113			68	91	48	46
114			84	90	80	81
185			46	46	43	43
189			56	66	70	65
230			39	39	39	39
269			60	55	80	88

			1. prostý odběr		2. prostý odběr	
ID_Labor	Ukazatele	Jednotky	Stanoveni_1	Stanoveni_2	Stanoveni_1	Stanoveni_2
	TOC	[mg/l]	7,2	7,2	8	7,3
88			6,8	6,9	6,5	6,6
114			7,7	7,8	7,7	7,5
189			6,6	6,7	6,5	6,6
230			9,3	10	9,1	8,4
269			7,5	7,5	9,2	9,1
53	BSK-5	[mg/l]	1,2	0,8	1,3	1,5
82			2,2	2,1	2	2
88			1,4	1,4	1,4	1,4
113			1,9	1,9	1,5	1,6
114			3	3	3	3
185			3	3	3	3
189			1,2	1,3	1,4	1,3
214			3	3	3	3
230			1,8	2	1,8	1,7
269			1,6	1,6	1,7	1,7
53	NL	[mg/l]	3	3	3	3
82			2,8	2,8	2,9	2,8
88			3,2	3	4	3,6
113			5	5,5	5	5
114			2	3	3	3
185			3	3	3,3	3,3
189			3	3	3	3,5
214			3	3,1	3,4	3,8
230			3	3,4	2,8	3,2
269			4,2	4	4	4
53	P celkový	[mg/l]	0,52	0,54	0,52	0,5
82			0,53	0,54	0,56	0,54
88			0,48	0,49	0,47	0,47
113			0,55	0,54	0,56	0,54
114			0,52	0,53	0,53	0,54
185			0,6	0,6	0,6	0,6
189			0,48	0,49	0,5	0,51
214			0,67	0,66	0,5	0,53
230			0,52	0,52	0,53	0,53
269			0,48	0,47	0,49	0,49
82	<i>Uhlovodíky C10 - C40</i>	[mg/l]	0,1	0,1	0,1	0,1
114	<i>Karviná - nehodnoceno</i>		0,1	0,1	0,1	0,1
230			0,3	0,3	0,3	0,3
289	<i>Uhlovodíky C10 - C40</i>	[mg/l]	0,8	0,8	0,9	0,9
326	ČOV Plzeň		0,8	0,8	0,9	0,9
228			0,8	0,8	0,9	0,9
164			0,6	0,6	0,7	0,7
048			0,5	0,5	0,6	0,6
045			1,1	1,1	1,2	1,2
051			0,8	0,8	0,9	0,9
044			1,3	1,5	1,6	1,6



**Tabulka P4H: Test vychýlení**

Označení laboratoře	Kontrolní vzorky	Jednotka	Výsledek laboratoře	Kombinovaná nejistota	$ X_e - X_c $	$2 \sqrt{u_e^2 + x_c^2}$
82	AOX	mg/l	45	9	5	9
88			45	9	5	9
113			47	9	3	9
114			43	9	8	9
185			46	13	4	13
189			45	9	5	9
230			49	6	1	6
269			43	9	7	9
53	BSK5	mg/l	5,6	2	0,6	2
82			5,1	2	0,1	2
88			5,2	3	0,2	3
113			5,5	1	0,5	1
114			5,0	2	0,0	2
185			5,1	3	0,1	3
189			5,1	4	0,1	4
214			4,5	5	0,5	5
230			5,2	4	0,2	4
269			4,9	3	0,1	3
53	CHSKCr	mg/l	21	2	1	2
82			18	2	2	2
88			21	3	1	3
114			20	2	0	2
185			20	3	0	3
189			24	4	4	4
214			20	5	0	5
230			24	4	4	4
269			20	3	1	3
53	N anorganický	mg/l	10,0	1,0	0,0	1,0
82			9,0	2,0	1	2,0
88			12,0	3,0	2	3,0
113			11,0	1,7	1	1,7
114			10,0	1,0	0	1,0
185			10,0	1,5	0	1,5
189			10,0	1,5	0	1,5
214			9,0	1,2	1	1,2
230			10,0	1,2	0	1,2
269			10,0	1,5	0	1,5
53	N celkový	mg/l	14,0	1,4	1	1,4
82			13,0	1,4	0	1,4
88			11,0	2,3	2	2,3
113			14,0	1,4	1	1,4
114			13,0	1,3	0	1,3
185			12,0	1,9	1	1,9

Označení laboratoře	Kontrolní vzorky	Jednotka	Výsledek laboratoře	Kombinovaná nejistota	$ x_e - x_c $	$2\sqrt{u_e^2 + x_c^2}$
189			12,0	2,3	1	2,3
214			13,0	1,4	0	1,4
230			12,0	1,5	1	1,5
269			12,0	2,4	1	2,4
53	NL	mg/l	9	1	1	1
82			10	1	0	1
88			9	1	1	1
113			13	2	3	2
114			9	1	1	1
185			10	1	0	1
214			10	1	0	1
230			10	2	0	2
53	P celkový	mg/l	0,98	0,08	0,02	0,08
82			1,06	0,10	0,06	0,10
88			1,02	0,10	0,02	0,10
113			0,99	0,10	0,01	0,10
114			1,01	0,10	0,01	0,10
185			1,06	0,11	0,06	0,11
189			1,05	0,11	0,05	0,11
214			0,96	0,05	0,04	0,05
230			1,00	0,16	0	0,16
269			1,05	0,10	0,05	0,10
53	RAS	mg/l	422	63	22	63
82			385	27	15	27
88			372	37	28	37
113			378	38	22	38
114			390	51	10	51
185			400	28	0	28
189			401	40	1	40
214			409	20	9	20
230			392	39	8	39
269			416	42	16	42
82	TOC	mg/l	9	1,5	1	1,5
88			9,85	1	0,15	1
114			9,55	0,8	0,45	0,8
189			9,9	1	0,1	1
230			9,55	1,5	0,45	1,5
269			9,85	1	0,15	1
82	Uhlovodíky C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	mg/l	1,00	0,20	0,20	0,20
114			1,00	0,26	0,20	0,26
230			1,00	0,20	0,20	0,20

**Tabulka P4CH: Vztažné hodnoty referenčních vzorků a jejich nejistoty**

Analyt	Jednotka	Vztažná hodnota	Nejistota vztažné hodnoty *)
CHSK <sub>Cr</sub>	[mg/l]	20,0	0,1
RAS	[mg/l]	400	5
Celkový dusík	[mg/l]	13,0	0,2
Anorganický dusík	[mg/l]	10,0	0,3
AOX	[μg/l]	50	1
TOC	[mg/l]	10,0	0,1
BSK <sub>5</sub>	[mg/l]	5,0	0,1
NL	[mg/l]	10,0	0,3
Celkový fosfor	[mg/l]	1,00	0,04
Uhlovodíky C10 – C40	[mg/l]	0,80	0,001

\*) rozšířená nejistota měření vyjádřená v jednotkách měřené veličiny (koeficient rozšíření k=2)

Referenční materiály byly použity firmy Merck, Penta, Lachema, Lach-Ner, Aldrich, Fluka. Bližší identifikace referenčních materiálů byla popsána v následujících zprávách - Zpráva z průběžné oponentury, Příloha č. 5: Zpráva o přípravě vzorků a Příloha č. 6: Protokol o zabezpečení jakosti přípravy vzorků.

## Výsledky roku 2007

**Tabulka P4I: Výsledky experimentu, směrodatné odchytky vzorkování, analýzy a celkové a vypočítané rozšířené nejistoty**

Ukazatel	$\bar{X}$	S <sub>odběru</sub> <sup>-1</sup> mg.l	S <sub>analýzy</sub> <sup>-1</sup> mg.l	S <sub>celková</sub> <sup>-1</sup> mg.l	U' <sub>odběru</sub> %	U' <sub>analýzy</sub> %	U' <sub>celková</sub> %
CHSK <sub>Cr</sub>	607,393	2,87	4,51	5,35	0,95	1,49	1,76
N <sub>anorg</sub>	39,85	1,17	0,49	1,27	5,87	2,46	6,37
NL	91,41	5,61	2,78	6,26	12,3	6,08	13,7
P <sub>celk</sub>	11,69	0,21	0,16	0,26	3,59	2,74	4,52
RAS	883,56	9,51	14,17	17,07	2,15	3,20	3,86

**Tabulka P4J: Výsledky jednotlivých typů vzorků v roce 2007 v akci PT/S/OV/1/2007**

Ukazatele	Jednotky	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC	U' celková %	U uváděné v MPZ v % (VOA)
CHSK-Cr	[mg/l]	9,2	12,3	5,4	1,8	12,0
NL	[mg/l]	18,2	21,0	15,6	13,7	14,8
RAS	[mg/l]	4,6	4,9	3,5	3,9	11,5
N anorganický	[mg/l]	10,2	7,2	7,0	6,4	12,2
P celkový	[mg/l]	9,9	9,0	5,7	4,5	10,6

U uváděné v MPZ v % je průměr těchto hodnot, které uvedly laboratoř v daném MPZ

**Tabulka P4K: Výsledky jednotlivých typů vzorků v roce 2008 v akci PT/S/OV/1/2008**

Ukazatele	Jednotky	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC	U' celková %	U uváděné v MPZ v % (VOA)
CHSK-Cr	[mg/l]	10,9	17,2	6,3	5,35	14,4
RAS	[mg/l]	4,0	4,9	2,1	1,95	10
N celkový	[mg/l]	9,7	8,4	4,5	2,89	12,6
N anorganický	[mg/l]	6,7	8,2	9,3	2,48	12,2
AOX	[mg/l]	23,0	25,7	7,8	19,2	21,3
TOC	[mg/l]	14,0	17,0	6,9	7,77	15,1
BSK-5	[mg/l]	40,0	28,6	8,3	7,18	16
NL	[mg/l]	50,0	40,0	40,0	9,83	25
P celkový	[μg/l]	5,8	11,1	4,6	6,66	11,5
uhlovodíky C10 - C40	[mg/l]	108,3	85,7	30	9,55	25,0

**Tabulka P4L: Výsledky jednotlivých typů vzorků v roce 2008 v akci PT/S/OV/2/2008**

Ukazatele	Jednotky	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC	U uváděné v MPZ v % (VOA)
BSK-5	[mg/l]	12	8,9	7,5	16,3
CHSK-Cr	[mg/l]	10,1	9,9	6,7	12,0
NL	[mg/l]	15,2	12,3	15,8	13,9
RAS	[mg/l]	10,7	10	9	11,9
N celkový	[mg/l]	15,8	16,3	15,1	14,2
N anorganický	[mg/l]	7,1	8,6	7,3	14,4
N - NH <sub>4</sub>	[mg/l]	7,1	8,8	6,6	10,8
P celkový	[mg/l]	18,3	11,4	18,5	11,8
Hg	[μg/l]	45,4	61,7	46,7	20,1
AOX	[μg/l]	36	42	30,1	17,1
Uhlovodíky C10 - C40	[mg/l]	108,3	85,7	30	25,0
TOC	[mg/l]	18,5	16,9	7,8	13,8

## Příloha 5: Fotodokumentace

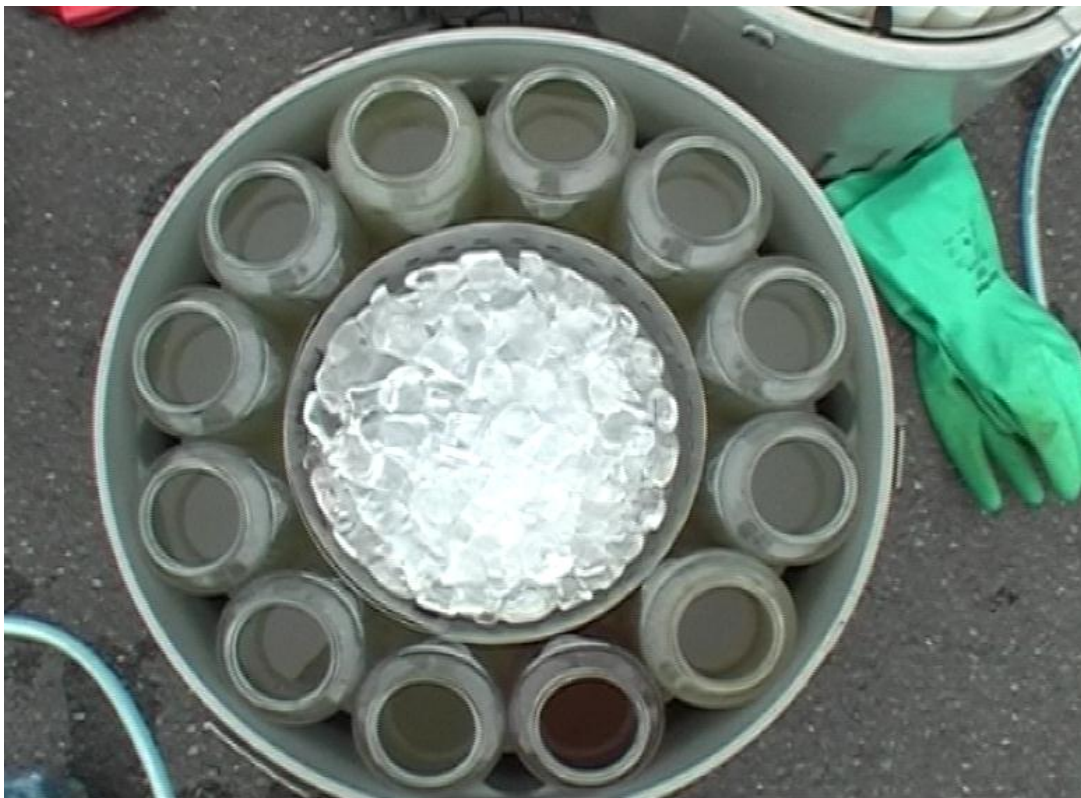


Obr. 1 – prostý odběr



Obr. 2 – odběr automatickými vzorkovači





Obr. 3 – Chlazení vzorku



Obr. 4 – Příprava vzorku k homogenizaci



Obr. 5 – Prostý vzorek bez homogenizace





**Obr. 7 – Předběžná úprava vzorku na místě**



**Obr. 7 – Homogenizace vzorku na místě**