

Závěrečná zpráva úkolu PRM 2007 č. VIII/7/07

**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 2007

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Literární rešerše	3
3. Návrh metodiky výpočtu nejistot vzorkování, návrh experimentu a jeho realizace, realizace MPZ.....	7
4. Výsledky MPZ a experimentu.....	8
5. Diskuse.....	8
6. Závěr	9
7. Literatura	9
8. Příloha	10

Příloha 1 - odběrové místo
Příloha 2 - Validace software
Příloha 3 - Výsledky MPZ
Příloha 4 - Fotodokumentace

Seznam použitých zkratk:

RM	referenční materiál
CHSK - Cr	chemická spotřeba kyslíku dichromanem
NL	nerozpuštěné látky
RAS	rozpuštěné anorganické soli
$P_{\text{celkový}}$	celkový fosfor
N_{anorg}	celkový anorganický dusík
MPZ	mezilaboratorní porovnávání zkoušek

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.

V rámci roku 2007 jsou řešeny nejistoty vzorkování a celkové nejistoty u některých ukazatelů odpadní vody, a to u chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou, celkového anorganického dusíku, celkového fosforu, nerozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí. Jedná se o zpoplatněné ukazatele dle vyhlášky č. 293/2002 Sb. Ministerstva životního prostředí o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových v platném znění. Znečišťovatele platí při překročení stanovených limitů za vypouštění odpadních vod pokuty, a proto je tato problematika ostře sledovaná.

V rámci řešení tohoto úkolu byly provedeny následující činnosti:

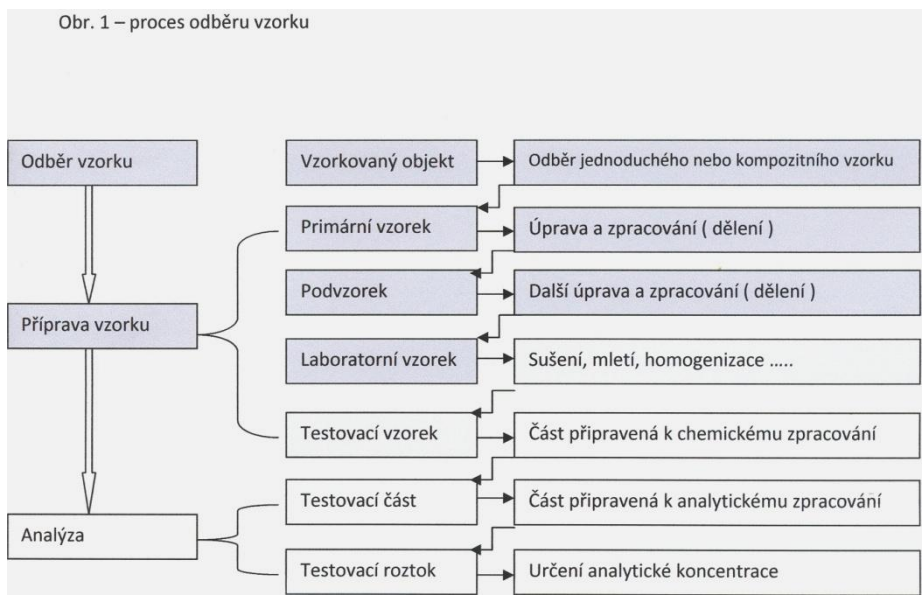
- literární rešerše
- návrh metodiky výpočtu nejistot vzorkování a celkové nejistoty
- návrh experimentu a MPZ
- výběr vhodné čistírny
- výběr a nákup kontrolních materiálů a stanovení referenčních hodnot
- realizace MPZ vzorkování a experimentu
- výpočet příspěvku nejistot vzorkování, celkové nejistoty a jejich porovnání se směrodatnými odchylkami reprodukovatelnosti z MPZ

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), jejichž příprava často trvá několik let a především zajišťují optimální homogenitu. 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].

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 tab.1 a obr.1).



Tabulka 1: Možné zdroje nejistoty odběru/přípravy vzorku

Odběr vzorku	Zpracování vzorku
<ul style="list-style-type: none"> - HETEROGENITA (nehomogenita) - efekt strategie odběru vzorku - vliv vzorkovaného množství - fyzikální vlastnosti vzorku (pevný, kapalný, plynný) - vliv teploty a tlaku - sorpce, rozdělovací koeficienty ve vzorkovaném systému - přeprava a skladování vzorku 	<ul style="list-style-type: none"> - homogenizace a výběr vzorku ke zpracování - sušení - mletí - rozpouštění - extrakce - kontaminace - derivatizace - chyba ředění - zakoncentrování - speciální efekty

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.

Předpokládejme, že x je naměřená hodnota koncentrace analytu, X je „správná“ hodnota koncentrace analytu reprezentující vzorkovaný objekt, $\epsilon_{\text{odběru}}$ je příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem a $\epsilon_{\text{analýzy}}$ je celkový příspěvek chyby analýzy, potom platí

$$x = X + \epsilon_{\text{odběru}} + \epsilon_{\text{analýzy}}$$

kde

$$\epsilon_{\text{odběru}} = \epsilon_{\text{heterogenity}} + \epsilon_{\text{činnost při odběru}}$$

Pro odběr jednoho vzorku platí

$$\sigma^2_{\text{měření}} = \sigma^2_{\text{odběru}} + \sigma^2_{\text{analýzy}}$$

kde σ je směrodatná odchylka experimentálně stanovených hodnot.
Pro další výpočty použijeme výběrovou směrodatnou odchylku s

$$s^2_{\text{měření}} = s^2_{\text{odběru}} + s^2_{\text{analýzy}}$$

Standardní nejistotu měření určíme s použitím $S_{\text{měření}}$

$$S_{\text{měření}} = \sqrt{s^2_{\text{odběru}} + s^2_{\text{analýzy}}} \quad (1)$$

Pro určení nejistoty odběru je doporučeno odebírat vzorky pro více objektů v dané lokalitě (obr.2), v takovém případě získáme další člen rovnice $\sigma^2_{\text{mezi objekty}}$ – a tedy, pokud jednotlivé příspěvky jsou nezávislé, platí

$$\sigma^2_{\text{celková}} = \sigma^2_{\text{mezi objekty}} + \sigma^2_{\text{odběru}} + \sigma^2_{\text{analýzy}}$$

a pro praktické účely rovnice

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

Empirickým způsobem lze nejistotu odběru vzorku stanovit následujícími způsoby -
Tabulka 2 a literatura [4]:

- 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)

Standardní nejistota měření, reprezentovaná v tomto případě výběrovou směrodatnou odchylkou měření $s_{\text{měření}}$, 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.

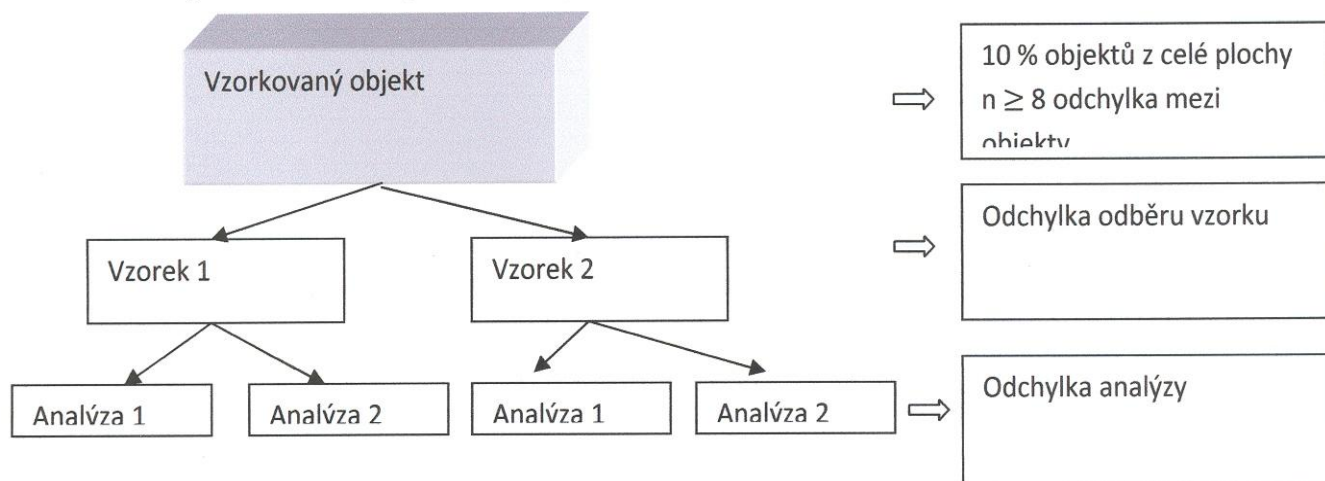
Dále je možno použít vztah

$$U = 2 * S_{\text{měření}} \quad (3)$$

A pro stanovení relativní rozšířené nejistoty U'

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

Obr 2 : Strategie odběru vzorku pro určení nejistoty



Tabulka 2: Empirické metody určení nejistoty odběru

Metoda #	Popis metody	Odběr	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Přesnost odběru	Odchylna odběru	Přesnost měření	Odchylna měření
1	duplikátní vzorky	jednoduchý vzorek	stejná	ano	ne	ano	ne ¹
2	různé techniky odběru	směsný vzorek	různá	z technik odběru		ano	ne ¹
3	odběr dvou a více skupin	více vzorků	stejná	z odběru více laboratořemi		ano	ano ²
4	PT na odběr	více vzorků	různá	z technik odběru + z odběru více laboratořemi		ano	ano ²

Poznámky:

¹⁾ – zařazením certifikovaného referenčního materiálu pro analýzu je možno určit odchylnu analýzy

²⁾ – Odchylna analýzy je částečně nebo zcela zahrnuta účastí více laboratoří v mezilaboratorní studii

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

Hodnotu nejistoty vypočítáme:

A. z výsledků mezilaboratorního porovnávání vzorkování na čistírně odpadních vod za účasti 50 odběrových skupin.

Tyto skupiny odebíraly dle výše citované legislativy 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 byly 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 získáme 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 experimentu a MPZ

CSlab spol. s r.o. vybrala pro uskutečnění mezilaboratorního porovnávání a experimentu čistírnu odpadních vod v Kroměříži, kde koncentrace navrhovaných ukazatelů je nad mezí stanovitelnosti. Akce se uskutečnila ve dnech 12. 6. a 13. 6. 2007.

Všichni účastníci si odebrali vzorky, obdrželi kontrolní vzorky, informace k tomuto porovnávání a protokol k zaznamenání svých výsledků analýz.

MPZ se zúčastnilo celkem 50 odběrových skupin, z toho 5 odběrových skupin bylo ze Slovenské republiky. Dvě skupiny neodevzdaly protokoly s výsledky.

Osm odběrových skupin (kromě účasti v MPZ) bylo účastníky experimentu a obdrželo kontrolní vzorky.

Odborným garantem tohoto zkoušení byl Ing. Jan Vilímeček (Pražské vodovody a kanalizace, a.s., vedoucí oddělení laboratorní kontroly odpadních vod) a koordinátorem RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D. (CSlab, spol s r.o.)

4. Statistické zpracování MPZ a experimentu

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 vztažené hodnotě. Jako přijatá vztažná hodnota je považován průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků [3].

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>.

Rozdíly výsledků dokumentuje příloha č. 2.

Kontrolní vzorky

Kontrolní vzorky byly zpracovány podle testu vychýlení z Kvalimetrie 14 [2]. Výsledky jsou stanoveny v tabulce 9.

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

- x_e a x_c je experimentálně stanovená hodnota a hodnota příslušného standardu

- u_e a u_c je nejistota experimentálně stanovená a nejistota vztažené hodnoty, k je příslušný faktor rozšíření.

Tabulka 3: Směrodatné odchylky vzorkování a analýzy a celkové

ukazatel	\bar{X}	$S_{\text{odběru}}^{-1}$ mg.l	$S_{\text{analýzy}}^{-1}$ mg.l	$S_{\text{celková}}^{-1}$ mg.l	$U'_{\text{odběru}}$ %	$U'_{\text{analýzy}}$ %	$U'_{\text{celková}}$ %
$CHSK_{Cr}$	607,393	2,87	4,51	5,35	0,95	1,49	1,76
N_{anorg}	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_{celk}	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

5. Diskuse

Variační koeficient reprodukovatelnosti u sledovaných ukazatelů (Příloha 3, Tabulka P3C) je větší než vypočtené nejistoty analýz a vzorkování u experimentu, stejně tak laboratořemi uváděné rozšířené nejistoty (Příloha 3, Tabulka P3B). 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 (nátok na aktivaci byl homogenní). Velmi zajímavým způsobem se projevuje nejistota odběru vzorku u nerozpuštěných látek (NL). Tyto látky jsou ve vzorkovaném objektu rozptýleny s dominantnějším výskytem u dna žlabu. Tento parametr tedy pravděpodobně ovlivnila nestejná

hloubka odběru vzorku. V rámci MPZ byly sledovány další ukazatele než v experimentu. Výsledky MPZ jsou uvedeny v Příloze 3.

6. Závěr

Pro stanovení jednotlivých ukazatelů byla ověřena metrologická návaznost měření pomocí RM. 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] .

Během roku 2007 vyšly dvě další významné evropské publikace [4], [5]. Nové poznatky z těchto studií jsou v předkládaném materiálu zapracovány.

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.

6. 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 sampling. Final draft June 2007.
- [6] Zpráva ze zkoušení způsobilosti CSlab s.r.o. Praha PT/OV/1/2007.

Vypracoval: RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D.

13.11.2007

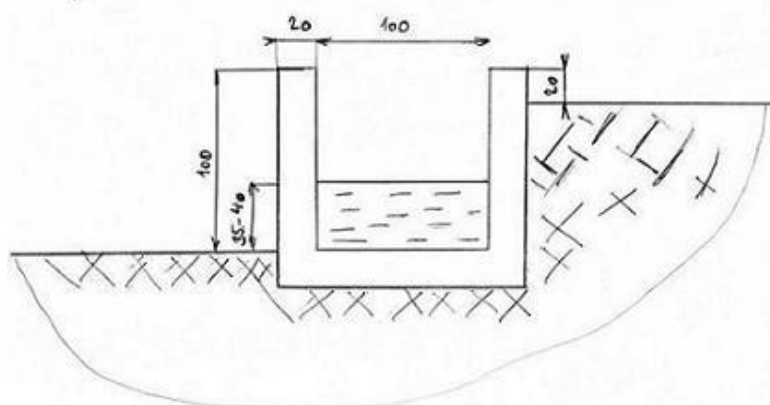
8. Přílohy

Příloha 1 – Odběrové místo

ČOV Kroměříž, odběrový žlab a náčrt žlabu



ČOV Kroměříž – profil žlabu



Příloha 2 – Validace software

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]

$$s_r \text{ analýzy} = 148,18063$$

$$s_r \text{ odběru} = 518,16089$$

Výpočet – viz. tabulka na následující straně

$$s_r \text{ analýzy} = 148,1806$$

$$s_r \text{ odběru} = 518,1609$$

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	78680.25
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	38920.5	4883.5	287384
114	3028	4754	5492	5418	4891	5433	37638	678	5182	73441
185	4940	4401	4248	4191	4520.5	4219.5	28860.5	1824.5	4370	22800.25
189	5182	5023	4832	4832	5102.5	4750.5	12840.5	15884.5	4928.5	30978
230	3028	3224	3222	2801	3128	2962	19208	7442	3044	8724
289	3088	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: $(D_{i(i)})$
 $|\bar{x}_i - \bar{x}_{i1}|$
=
 $|\bar{x}_i - \bar{x}_{i2}|$

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

Calculation of analytical uncertainty

Sum of Squares	SS _{anal}	351320
Degree of freedom	df _{anal}	16
Variance analyse	V _{anal}	21957.5
Standard deviation	SD _{anal}	148.1806
relative std Deviation	RSD _{anal} (%)	3.41

Calculation of sampling uncertainty

Sum of Squares sampling	SS _{samp}	4471511
Degree of freedom	df _{samp}	8
Variance sampling	V _{samp}	266490.6875
Standard deviation (if V _{samp} < 0, see expl. under) relative std Deviation	SD _{samp}	518.1609
	RSD _{samp} (%)	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

$$SS_{samp} = \sum_{i=1}^k \left[\bar{x}_i - \bar{x}_{i1} \right]^2 + \left[\bar{x}_i - \bar{x}_{i2} \right]^2 + \dots + \left[\bar{x}_i - \bar{x}_{in} \right]^2$$

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

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

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

Příloha 3 – Výsledky MPZ

A. 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 P3A: Výsledky ukazatelů PT/S/OV/1/2007

Ukazatel/jednotka		Průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka					Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
				opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]			
pH VOA	[-]	7,5	7,5	0,0	0,0	0,1	0,1	1,3	7,2	7,8	±0,3
BSK-5 VOA	[mg/l]	316	316	9	2,8	85	85	26,9	221	411	±30
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	566	566	10	1,8	52	52	9,2	396	736	±30
NL VOA	[mg/l]	88	88	3	3,4	15	16	18,2	62	114	±30
RAS VOA	[mg/l]	870	870	10	1,1	30	40	4,6	700	1040	±20
N celkový VOA	[mg/l]	54,0	54,0	1,4	2,6	4,0	4,2	7,8	43,2	64,8	±20
N anorganický VOA	[mg/l]	40,3	40,3	0,8	2,0	4,0	4,1	10,2	32,2	48,4	±20
N - NH ₄ VOA	[mg/l]	39,9	39,9	0,9	2,3	4,4	4,5	11,3	31,9	47,9	±20
P celkový VOA	[mg/l]	11,00	11,00	0,29	2,6	1,05	1,09	9,9	8,80	13,20	±20
AOX VOA	[µg/l]	91	91	3	3,3	23	24	26,4	46	137	±50
pH VOB	[-]	7,6	7,6	0,0	0,0	0,1	0,1	1,3	7,3	7,9	±0,3
BSK-5 VOB	[mg/l]	221	221	9	4,1	48	49	22,2	155	287	±30
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	432	432	7	1,6	53	53	12,3	302	562	±30
NL VOB	[mg/l]	119	119	3	2,5	25	25	21,0	83	155	±30
RAS VOB	[mg/l]	820	820	10	1,2	40	40	4,9	660	980	±20
N celkový VOB	[mg/l]	56,4	56,4	1,5	2,7	3,9	4,2	7,4	45,1	67,7	±20
N anorganický VOB	[mg/l]	41,8	41,8	0,5	1,2	3,0	3,0	7,2	33,4	50,2	±20
N - NH ₄ VOB	[mg/l]	41,9	41,9	0,8	1,9	3,1	3,2	7,6	33,5	50,3	±20
P celkový VOB	[mg/l]	10,32	10,32	0,20	1,9	0,91	0,93	9,0	8,26	12,38	±20
AOX VOB	[µg/l]	105	105	5	4,8	37	37	35,2	53	158	±50
pH VOC	[-]	7,6	7,6	0,0	0,0	0,2	0,2	2,6	7,3	7,9	±0,3
BSK-5 VOC	[mg/l]	214	214	7	3,3	41	42	19,6	150	278	±30
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	446	446	13	2,9	20	24	5,4	312	580	±30
NL VOC	[mg/l]	122	122	4	3,3	19	19	15,6	85	159	±30
RAS VOC	[mg/l]	850	850	10	1,2	30	30	3,5	680	1020	±20
N celkový VOC	[mg/l]	57,2	57,2	1,0	1,7	3,6	3,8	6,6	45,8	68,6	±20
N anorganický VOC	[mg/l]	41,2	41,2	0,5	1,2	2,9	2,9	7,0	33,0	49,4	±20
N - NH ₄ VOC	[mg/l]	40,9	40,9	0,5	1,2	2,9	2,9	7,1	32,7	49,1	±20
P celkový VOC	[mg/l]	10,82	10,82	0,40	3,7	0,48	0,62	5,7	8,66	12,98	±20
AOX VOC	[µg/l]	127	127	7	5,5	28	29	22,8	64	191	±50

VOB - vlastní odběr vzorku typu „B“

VOA - vlastní odběr vzorku typu „A“

VOC - vlastní odběr vzorku typu „C“

Tabulka P3B: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/S/OV/1/2007

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 %
pH VOA	[-]	40	7,5	7,5	0,2	2,7	0,1	1,3	0,9	12,5
BSK-5 VOA	[mg/l]	39	316	316	52	16,5	4	1,3	106	16,7
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	40	566	566	68	12,0	3	0,5	159	20,4
NL VOA	[mg/l]	37	88	88	13	14,8	4	4,5	52	22,4
RAS VOA	[mg/l]	38	870	870	100	11,5	30	3,4	180	19,5
N celkový VOA	[mg/l]	30	54,0	54,0	6,8	12,6	1,6	3,0	12,3	25,6
N anorganický VOA	[mg/l]	25	40,3	40,3	4,9	12,2	0,4	1,0	9,1	22,6
N - NH4 VOA	[mg/l]	39	39,9	39,9	4,1	10,3	0,0	0,0	12,0	20,0
P celkový VOA	[mg/l]	38	11,00	11,00	1,17	10,6	0,20	1,8	2,38	20,9
AOX VOA	[μg/l]	16	91	91	16	17,6	4	4,4	31	10,3
pH VOB	[-]	33	7,6	7,6	0,2	2,6	0,1	1,3	0,9	40,6
BSK-5 VOB	[mg/l]	35	221	221	37	16,7	4	1,8	72	26,2
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	35	432	432	54	12,5	20	4,6	136	45,2
NL VOB	[mg/l]	34	119	119	19	16,0	5	4,2	72	25,6
RAS VOB	[mg/l]	33	820	820	90	11,0	30	3,7	180	20,7
N celkový VOB	[mg/l]	28	56,4	56,4	7,5	13,3	1,7	3,0	12,8	24,4
N anorganický VOB	[mg/l]	25	41,8	41,8	5,4	12,9	2,0	4,8	9,3	38,0
N - NH4 VOB	[mg/l]	34	41,9	41,9	4,5	10,7	1,3	3,1	8,0	25,2
P celkový VOB	[mg/l]	33	10,32	10,32	1,14	11,0	0,48	4,7	2,24	21,5
AOX VOB	[μg/l]	13	105	105	20	19,0	6	5,7	42	38,5
pH VOC	[-]	12	7,6	7,6	0,2	2,6	0,1	1,3	0,4	23,2
BSK-5 VOC	[mg/l]	12	214	214	35	16,4	15	7,0	56	31,8
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	12	446	446	62	13,9	25	5,6	186	25,0
NL VOC	[mg/l]	12	122	122	18	14,8	6	4,9	27	22,9
RAS VOC	[mg/l]	12	850	850	90	10,6	30	3,5	130	35,9
N celkový VOC	[mg/l]	9	57,2	57,2	6,7	11,7	2,5	4,4	12,8	43,8
N anorganický VOC	[mg/l]	8	41,2	41,2	4,8	11,7	1,9	4,6	8,6	39,2
N - NH4 VOC	[mg/l]	12	40,9	40,9	4,0	9,8	2,0	4,9	6,0	35,9
P celkový VOC	[mg/l]	12	10,82	10,82	1,18	10,9	0,72	6,7	1,68	24,0
AOX VOC	[μg/l]	6	127	127	19	15,0	6	4,7	26	19,7

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

Tabulka P3C: Výsledky jednotlivých typů vzorků

Ukazatele	Jednotky	Vzorek typu VOA	Vzorek typu VOB	Vzorek typu VOC	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC
pH	[-]	7,5	7,6	7,6	1,3	1,3	2,6
BSK-5	[mg/l]	316	221	214	26,9	22,2	19,6
CHSK-Cr	[mg/l]	566	432	446	9,2	12,3	5,4
NL	[mg/l]	88	119	122	18,2	21,0	15,6
RAS	[mg/l]	870	820	850	4,6	4,9	3,5
N celkový	[mg/l]	54,0	56,4	57,2	7,8	7,4	6,6
N anorganický	[mg/l]	40,3	41,8	41,2	10,2	7,2	7,0
N - NH ₄	[mg/l]	39,9	41,9	40,9	11,3	7,6	7,1
P celkový	[mg/l]	11,00	10,32	10,82	9,9	9,0	5,7
AOX	[μg/l]	91	105	127	26,4	35,2	22,8

VCR – variační koeficient reprodukovatelnosti

Tabulka P3D: Výsledky experimentů

			1. prostý odběr		2. prostý odběr	
ID_Labor	Ukazatele	Jednotky	Stanoveni_1	Stanoveni_2	Stanoveni_1	Stanoveni_2
52	CHSK-Cr	mg/l	612	611	614	613
88			597	596	602	597
89			627	615	635	619
114			492	525	495	529
185			585	582	589	592
189			618	610	614	618
230			610	610	595	600
269			610	613	610	613
52	N anorganický	mg/l	36,7	36,7	38,5	38,5
88			41,9	41,6	41,4	41,3
89			39,9	40,1	40,1	39,8
114			37,7	38,3	40,1	39,3
185			36,8	37,8	40,2	39,9
189			42,9	44,1	39,9	41,9
230			40,6	40,7	38,9	38,9
269			40,2	40,3	40	40,2
52	P celkový	mg/l	12,1	11,95	12,27	12,31
88			11,05	11,31	11,39	11,29
89			11,5	11,3	10,6	11,1
114			11,4	11,5	11,5	11,6
185			12,4	12,2	12,22	12,13
189			11,6	11,61	11,64	11,68
230			11,23	11,59	11,62	11,31
269			11,98	11,64	12,45	12,55
52	RAS	mg/l	850	860	920	880
88			880	840	870	840
89			897	911	888	904
114			888	892	890	900
185			910	920	900	900
189			840	860	840	860
230			940	940	940	924
269			840	830	850	870
52	NL	mg/l	72	82	76	76
88			89	93	90	89
89			97	97	98	100
114			96	98	74	78
185			97	98	93	93
189			90	96	104	100
230			96	100	96	96
269			89	95	88	89

Tabulka 3E: Test vychýlení

Označení laboratoře	Kontrolní vzorky	Jednotka	Výsledek laboratoře	Kombinovaná nejistota	$ x_e - x_c $	$2 \sqrt{u_e^2 + u_c^2}$
52	CHSK-Cr	mg/l	411	25	11	51
88			390	20	10	42
89			425	16	25	34
114			400	14	0	30
185			412	27	12	55
189			397	20	3	42
230			395	24	5	49
269			401	20	1	42
52	N anorganicky	mg/l	26,2	1,3	0,9	2,7
88			26,8	2,0	0,2	4,1
89			28,3	1,3	1,3	2,7
114			24,9	1,2	2,2	2,5
185			28,5	2,4	1,5	4,9
189			27,2	2,0	0,2	4,1
230			27,6	1,8	0,6	3,7
269			28,3	2,1	1,3	4,3
52	P celkový	mg/l	6,95	0,21	0,05	0,47
88			6,90	0,35	0,10	0,73
89			7,25	0,24	0,25	0,52
114			7,12	0,36	0,12	0,75
185			7,40	0,19	0,40	0,43
189			6,89	0,34	0,11	0,71
230			7,33	0,59	0,33	1,20
269			6,91	0,35	0,09	0,73
52	RAS	mg/l	660	33	10	71
88			650	35	0	75
89			653	12	3	35
114			670	23	20	53
185			660	35	10	75
189			650	33	0	71
230			670	34	20	73
269			630	30	20	65
52	NL	mg/l	148	11	8	36
88			145	7	5	31
89			145	3	5	29
114			143	7	3	31
185			146	11	6	36
189			151	8	11	32
230			138	14	3	40
269			147	7	7	31

Tabulka 3F: Vztažné hodnoty referenčních vzorků

Vztažné hodnoty referenčních vzorků Kombinovaná nejistota	CHSK-Cr - 400 +/-6 mg/l
	Nanorg 27+/-0,4 mg/l
	Fosfor celkový 7+/- 0,11 mg/l
	RL žíhané 650+/-13 mg/l
	Nerозpuštěné látky 140+/-14 mg/l

Referenční materiály byly použity firmy Merck, FLUKA, SIGMA.

Příloha 4 – 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. 6 – Homogenizace vzorku na místě