Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2011

Zpráva pro závěrečnou oponenturu

Číslo úkolu: VIII/7/11

Název úkolu: Nejistoty měření environmentálních pevných matric

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

Řešitel: CSlab spol. s r.o., Bavorská 856, 155 00 Praha 5

Vypracoval: RNDr. Pavel Kořínek Ph.D. ……

podpis

Schválil: RNDr. Pavel Kořínek Ph.D., jednatel společnosti ……

podpis

Datum: **16. listopadu 2011**

Rozdělovník: 2x ÚNMZ

1x CSlab spol. s r.o.

3x oponenti úkolu
- ing. Kamila Součková, MŽP ČR
- Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc.
- ing. Jan Tichý

Výtisk č. 1

Obsah

1. Úvod **3**
2. Popis řešeného úkolu **3**
3. Dosažené výsledky **9**
4. Čerpané náklady na úkol **17**
5. Závěry **17**

Příloha 1 - Kalkulační list včetně příloh
Příloha 2 - Osvědčení o akreditaci Cslab spol. s r.o.
Příloha 3 - Fotodokumentace odběrů
Příloha 4 - Příklady výpočtů

Seznam použitých zkratek:

PT	posuzování způsobilosti
RM	referenční materiál
PCB	polychlorované bifenyly
AOX	absorbovatelné organicky vázané halogeny
ČOV	čistírna odpadních vod
MŽP	ministerstvo životní prostředí

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.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý, nejistoty uváděné laboratoří nezahrnují nejistoty odběru vzorku. Tento cíl by pro každou laboratoř znamenal nemalé finanční i časové náklady a zahrnoval by pouze vnitrolaboratorní experiment.

Výsledkem tohoto úkolu bude doplnění souboru experimentálních stanovení prováděných za posledních osm let a stanovení reálné celkové nejistoty včetně nejistoty vzorkování a analytického stanovení. Tam, kde to bude vzhledem k souborům dat možné, budou tyto hodnoty určeny pro více koncentračních úrovní zájmových analytů čistírenských kalů. Tím, že se každého experimentu (PT) účastní průměrně 20 laboratoří, je zajištěna robustnost stanovení celkové nejistoty.

Jedná se o ukazatele: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, AOX a PCB v souladu s platnými právními předpisy (vyhláška MŽP č. 382/2001 v platném znění).

Výsledky úkolu bude možné využít:

1. při tvorbě právních předpisů jako nejistot maximálních při hodnocení limitů znečištění.
2. zkušební laboratoře při určování svých nejistot měření, omezujícím faktorem pro experimentální zjišťování nejistot jednotlivými laboratořemi je značná ekonomická náročnost.
3. pracovníci státní správy při práci s limitními hodnotami.

Při řešení jsme vycházeli z materiálů EU (Uncertainty from sampling – Nordic Innovation Centre – Final draft June 2007, Measurement uncertainty arising from sampling – EURACHEM / CITAC Guide – First Edition 2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative aproaches to uncertainty evaluation – eurolab – Technical Report No. 1/2007 March 2007). Tyto dokumenty jsou v současné době přístupné i v české verzi a jako publikace Kvalimetrie 15 – Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků (2008) a dále jako technická zpráva č. 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k výpočtu nejistot, http://www.eurolabcz.cz .

2. Popis řešení úkolu

Pojem nejistota měření a základní principy definuje dokument GUM [4], který se opírá o platnou teorii a poskytuje ucelenou a použitelnou metodu vyhodnocení nejistoty měření.

Postup navržený v GUM je pouze jedním z několika možných přístupů vyhodnocení nejistoty. Tento postup je často v praxi označován jako nerealizovatelný, a to z důvodu přístupu daného vytvořením komplexního matematického modelu postupu měření.

Další důležité rovnocenné jsou empirické přístupy založené na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti metod zkoušek. 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 výstižnějšímu (reálnějšímu) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi. Použití alternativních postupů se více přibližuje reálné matrici 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 dokumentu GUM [4],

Modelování postupu měření může být neuskutečnitelné z ekonomických nebo jiných důvodů.

B. 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.

C. Přístup s mezilaboratorní validací

Hlavní zdroje variability se mohou stanovit v mezilaboratorních studiích, jak se uvádí v ISO 5725. Ta uvádí odhady opakovatelnosti (směrodatná odchylka opakovatelnosti *sr*), reprodukovatelnosti (směrodatná odchylka reprodukovatelnosti *sR*) a pravdivosti metody (měřenou jako vychýlení vzhledem k známé referenční hodnotě).

D. Přístup s použitím údajů ze zkoušení způsobilosti.

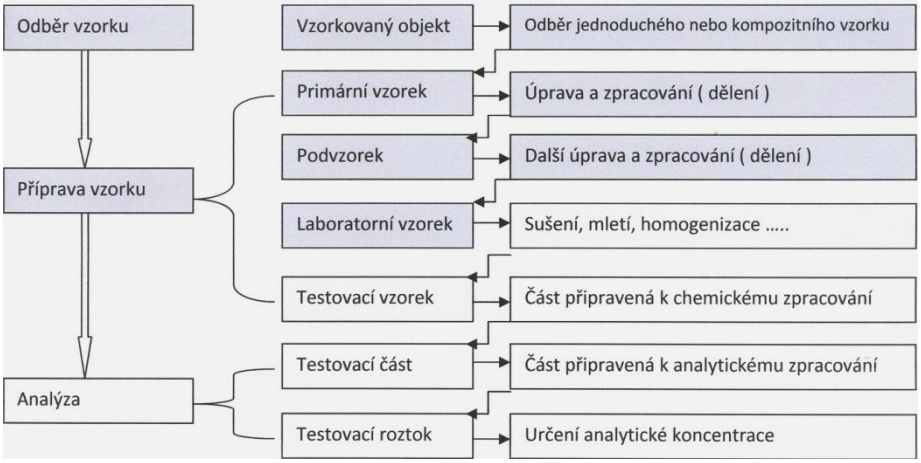
Zkoušení způsobilosti (PT) – externí prokazování kvality (EQA), je určeno k pravidelné kontrole celkové výkonnosti laboratoře. Výsledky laboratoře získané účastí ve zkoušení způsobilosti se mohou tedy použít pro kontrolu vyhodnocené nejistoty měření, protože tato nejistota by měla být kompatibilní s rozptýlením výsledků získaných touto laboratoří v rámci více kol (cyklů) zkoušek způsobilosti.
Tento přístup může být také použit pro vyhodnocení nejistoty. Například, pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a může se v podstatě použít jako směrodatná odchylka reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii. Dále mohou u více cyklů odchylky výsledků laboratoře od přiřazené hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře [5] .

Nejistoty analytických měření jsou v současné době ve většině laboratoří zpracovány na rozdílné úrovni. Byly stanoveny výše uvedenými způsoby , zejména často je využíváno tzv. kvalifikovaného odhadu nejistoty měření. 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).

Obr. 1 – proces odběru vzorku



Tabulka 1: Možné zdroje nejistoty odběru/přípravy vzorku

Odběr vzorku	**Zpracování vzorku**
- **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	- homogenizace a výběr vzorku ke zpracování - sušení - mletí - rozpouštění - extrakce - kontaminace - derivatizace - chyba ředění - zakoncentrování - speciační 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, $\varepsilon_{odběru}$ je příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem a $\varepsilon_{analýzy}$ je celkový příspěvek chyby analýzy, potom platí

$$x = X + \varepsilon_{odběru} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde

$$\varepsilon_{odběru} = \varepsilon_{heterogenity} + \varepsilon_{činnost\ při\ odběru}$$

Pro odběr jednoho vzorku platí

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

kde σ je směrodatná odchylka experimentálně stanovených hodnot.

Pro další výpočty použijeme výběrovou směrodatnou odchylku s

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

Standardní nejistotu měření určíme s použitím $s_{měření}$

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

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

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

a pro praktické účely rovnice

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

Empirickým způsobem lze nejistotu odběru vzorku stanovit následujícími způsoby - Tabulka 2 a [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)

Kombinovaná nejistota měření, reprezentovaná v tomto případě výběrovou směrodatnou odchylkou měření $s_{měření}$, je obvykle aplikována na výsledek ve tvaru x±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

$$U=2*s_{měření} \quad (3)$$

A pro stanovení relativní rozšířené nejistoty U‘

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

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

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

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.

Kontrolování odhadu nejistoty pomocí výsledků z PT bude provedeno použitím ζ a čísla E_n dle následujících rovnic:

$$\zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2} \quad (6)$$

$$E_n = \frac{x - x_a}{\sqrt{U(x)^2 + U(x_a)^2}} \quad (7)$$

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

Tabulka 2: Empirické metody určení nejistoty odběru

Metoda #	Popis metody	Odběr	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Přesnost odběru	Odchylka odběru	Přesnost měření	Odchylka 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 odchylku analýzy

[2)] – vychýlení analýzy je částečně nebo zcela zahrnuta účastí více laboratoří v mezilaboratorní studii

Pro porovnání výsledků bude využito výpočtu z jednotlivých mezilaboratorních porovnávacích měření realizovaných za poslední 8 let. Mezilaboratorní směrodatná odchylka je považována za standardní nejistotu vyjádřenou v % měřené hodnoty. Na veškeré výpočty celkové nejistoty má vliv především koncentrační úroveň stanovovaných analytů.

Pro vlastní výpočty využijeme výsledky PT pro stanovení analytů v kalu PT/CHA/3/20XX (XX – číslo udávající příslušný rok). Zde laboratoře obdržely ideální zhomogenizovaný vzorek vysušeného kalu, nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Oproti tomu PT/S/O/Y/20XX (Y – pořadové číslo PT v daném roce) , kde laboratoře provádějí odběr, zpracování vzorku, jeho homogenizace, sušení, extrakce či jiná separační technika a analytická

koncovka jsou ovlivněny 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).

3. Dosažené výsledky

Vzorky pro PT/CHA/3/2011 byly distribuovány 12. 4. 2011 celkem 39 účastníkům.

První akce spojená s odběrem vzorků (PT/S/O/1/2011) se v letošním roce se uskutečnila 18. května 2011 na ČOV Opava, vzorky se odebíraly z hromady kalu na volné ploše.

Druhá akce (PT/S/O/2/2011) se konala 21. září 2001 na ČOV Hradec Králové, vzorky se odebíraly z mezideponie kalu.

Fotodokumentace z jednotlivých akcí je uvedena v příloze 3.

Zájemci o uvedená mezilaboratorní porovnávání se přihlašují k této akci na základě zveřejněné přihlášky na internetových stránkách www.cslab.cz .

Účastníci PT obdrží vždy informace k porovnávání, protokol k zaznamenání výsledků analýz a sami si odebírají vzorky odpadní vody, provedou analýzy a zasílají výsledky v uvedeném termínu na adresu CSlab spol. s r.o. Firma zpracuje a vyhodnotí došlé výsledky. Celkové výsledky a informace o porovnávání jsou uváděny vždy v závěrečných zprávách.

Společnost CSlab spol. s r.o. je akreditovaným organizátorem PT Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. a má tyto programy akreditovány – příloha č. 2.

Odborným garanty PT byli Ing. Jan Vilímec (Pražské vodovody a kanalizace, a.s., vedoucí oddělení laboratorní kontroly odpadních vod – PT/S/O/Y/2011), RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D. (CSlab spol. s r.o. PT/CHA/3/2011) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol s r.o.).

Mezilaboratorní porovnání

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 měřením 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. Výsledky mezilaboratorních porovnání PT/S/O/1/2011 a PT/S/O/2/2011 byly vyhodnoceny dle uvedeného postupu.

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 .

Příklady výpočtů dokumentuje příloha č 4.

Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání

Pro vyhodnocení odběrů vzorků byly použity výsledky odběrů vzorků a analýz z následujících PT realizovaných PT:

- PT/S/O/1/2006 – ČOV Olomouc
- PT/S/O/2/2006 – ČOV Ústí nad Labem – Něštěmice
- PT/S/O/1/2007 – ČOV Kroměříž
- PT/S/O/2/2007 – ČOV České Budějovice
- PT/S/O/1/2008 – ČOV Karviná
- PT/S/O/2/2008 – ČOV Plzeň
- PT/S/O/1/2009 – ČOV Bystřice nad Perštýnem
- PT/S/O/2/2009 – ČOV Beroun
- PT/S/O/1/2010 – ČOV Šumperk
- PT/S/O/2/2010 – ČOV Havlíčkův Brod
- PT/S/O/1/2011 – ČOV Opava
- PT/S/O/2/2011 – ČOV Hradec Králové

Pro vyhodnocení výsledků analýz byly použity PT/CHA/3/20XX, (XX – 06 -11) pořádané v letech 2006 až 2011.

Přístup výpočtu nejistot využívajících údaje ze zkoušení způsobilosti je v současné době jedním z alternativních přístupů výpočtu nejistot (dále se používají přístupy modelováním, přístup s využitím údajů z interní validace a přístup využívající údaje z mezilaboratorní validace. Pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a může se v podstatě použít jako směrodatná odchylka reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii. Pokud mají laboratoře volný výběr vhodné metody, lze využít odchylek jednotlivých laboratoří od přiřazených hodnot.

$$U = k * u = k * \sqrt{u(R_W)^2 + u(bias)^2} \quad (8)$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS^2 + u(C_{ref})^2} \quad (9)$$

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.

RMSbias je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení

u(Cref) je průměrná nejistota přiřazených hodnot

Pro další vyhodnocení byl na základě testovacích souborů vybrán variační koeficient reprodukovatelnosti - V_{CR}. Výsledky PT přírodních vzorků, jakým je i čistírenský kal, nemají exaktní návaznost na referenční materiály tak jako vzorky uměle připravené. V jednotlivých lokalitách byla zřejmá variabilita zdrojů znečištění ovlivňující hodnoty stanovovaných analytů. Z těchto důvodů nebylo použito testování pomocí ζ a $E_{n.}$

Pro kontrolu reálnosti průměrných nejistot uváděných laboratoří bylo použito rozdílu hodnot variačního koeficientu reprodukovatelnosti a průměrné hodnoty rozšířené nejistoty uváděné laboratořemi jako informační hodnota. Hodnoty V_{CR} dosažené laboratořemi v PT/CHA/3/20XX jsou maximální hodnoty pro stanovované analyty, tyto hodnoty byly použity jako základ pro PT/S/O/Y/20XX, kde pro každý analyt souboru byla vypočítána nejistota odběru vzorku a nejistota analýzy. Pokud byla nejistota analýzy nižší než nejistota pro PT/CHA/3/20XX, byla použita nejistota vypočítaná, pokud tuto hodnotu přesáhla, byla použita nejistota analýzy z PT/CHA/3/20XX.

Veškeré výpočty byly prováděny na souborech primárních dat získaných při organizování PT pro odběry čistírenských kalů. Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o., ve zprávě z důvodů značného rozsahu (rozsah přesahuje 1000 stránek formátu A4) jsou uvedena pouze souhrnná data a v příloze č. 4 příklady výpočtů.

Dále je využito vztahu:

$$V_{CR}^2 = U'^2_{odběru} + U'^2_{analýzy} \qquad (10)$$

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.

Příklad porovnání:

Při 6 experimentech je mezilaboratorní směrodatná odchylka s_r průměrně 9 %

$u(C_{ref}) = \frac{S_r}{\sqrt{n}} = \frac{9}{\sqrt{40}}$ = 1,42 % (průměrná nejistota přiřazených hodnot)

n – počet účastníků PT

relativní vychýlení pro jednotlivá kola PT : 2%, 7%, -2%, 3%, 6%, 5%

RMS_{bias} = 4,6 % - střední kvadratická hodnota vychýlení

u(vychýlení) = $\sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$ = $\sqrt{4{,}6^2 + 1{,}42^2}$ = 4,8 %

hodnota z PT 13,7 %

Nejistota laboratoře je nižší než nejistota z PT, je tedy stanovena správně.

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky experimentů:

Tabulka 3: As – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 30 $mg.kg^{-1}$ sušiny

koncentrační úroveň $mg.kg^{-1}$	$U´_{analýzy}$ CHA/3	$U´_{celková}$ PT/O/S	$U´_{celková}$	$U´_{odběru}$	$U´_{analýzy}$
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
4,36	20,6	16,9	31,8	28,1	14,9
6,27	19,9	18,6	28,6	25,4	13,2
11,8	19,4	20,6	27,2	24,5	11,8

Tabulka 4: Cd – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 5 $mg.kg^{-1}$ sušiny

koncentrační úroveň $mg.kg^{-1}$	$U´_{analýzy}$ CHA/3	$U´_{celková}$ PT/O/S	$U´_{celková}$	$U´_{odběru}$	$U´_{analýzy}$
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
0,85	19,3	17,6	29,4	26,3	13,2
1,5	18,0	18,1	27,2	24,0	12,8
2,59	18,6	19,5	24,9	21,9	11,9

Tabulka 5: Cr – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 200 $mg.kg^{-1}$ sušiny

koncentrační úroveň $mg.kg^{-1}$	$U´_{analýzy}$ CHA/3	$U´_{celková}$ PT/O/S	$U´_{celková}$	$U´_{odběru}$	$U´_{analýzy}$
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
41,2	15,3	17,8	17,1	15,5	7,2
70,9	16,5	18,6	14,9	13,7	5,8
157	14,8	16,1	11,3	10,2	4,9

Tabulka 6: Cu – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 500 $mg.kg^{-1}$ sušiny

koncentrační úroveň $mg.kg^{-1}$	$U´_{analýzy}$ CHA/3	$U´_{celková}$ PT/O/S	$U´_{celková}$	$U´_{odběru}$	$U´_{analýzy}$
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
131	15,1	15,75	24,2	23,4	6,2
221	15,1	18,9	22,9	22,1	5,9
402	12,8	18,5	20,8	20,1	5,2

Tabulka 7: Hg – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 4,0 mg.kg^{-1} sušiny

koncentrační úroveň mg.kg^{-1}	U´analýzy CHA/3	U´celková PT/O/S	U´celková	U´odběru	U´analýzy
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
1,22	18	19,7	38,9	36,2	14,2
1,78	17	19,2	34,8	31,9	13,9
3,11	18	18,2	32,1	29,9	11,8

Tabulka 8: Ni – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 100 mg.kg^{-1} sušiny

koncentrační úroveň mg.kg^{-1}	U´analýzy CHA/3	U´celková PT/O/S	U´celková	U´odběru	U´analýzy
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
23,4	16,3	16	19,8	18,5	7,1
42,1	16,2	18,7	18,6	17,5	6,4
141	15,2	17,5	14,2	13,4	4,7

Tabulka 9: Pb – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 200 mg.kg^{-1} sušiny

koncentrační úroveň mg.kg^{-1}	U´analýzy CHA/3	U´celková PT/O/S	U´celková	U´odběru	U´analýzy
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
33,2	15,2	17,1	17,2	15,8	6,8
60,7	14,7	17,2	16,9	15,7	6,2
145	14,4	14,4	14,2	13,5	4,3

Tabulka 10: Zn – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 2500 mg.kg^{-1} sušiny

koncentrační úroveň mg.kg^{-1}	U´analýzy CHA/3	U´celková PT/O/S	U´celková	U´odběru	U´analýzy
	LABORATOŘE		EXPERIMENTY		
743	12	15	9,8	8,8	4,4
1300	13,6	17,3	7,2	6,0	4,0
2500	13,3	14,7	6,9	6,1	3,2

Tabulka 11: AOX – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 500 mg.kg^{-1} sušiny

koncentrační úroveň mg.kg^{-1}	**U´analýzy CHA/3**	**U´celková PT/O/S**	**U´celková**	**U´odběru**	**U´analýzy**
	LABORATOŘE		**EXPERIMENTY**		
178	18,2	21,56	42,8	40,5	13,9
252	20,1	19,92	36,7	35,0	11,2
425	21,5	20,6	28,2	26,4	9,8

Tabulka 12: PCB(suma kongenerů 28+52+101+138+153+180) – limitní hodnota dle vyhlášky 382/2001 0,6 mg.kg^{-1} sušiny

koncentrační úroveň mg.kg^{-1}	**U´$_{analýzy}$ CHA/3**	**U´$_{celková}$ PT/O/S**	**U´$_{celková}$**	**U´$_{odběru}$**	**U´$_{analýzy}$**
	LABORATOŘE		**EXPERIMENTY**		
PCB 28					
0,019	28,6	-	78,4	65,0	44,6
0,183	30,7	-	52,8	36,5	38,2
0,794	27,9	-	39,4	30,1	25,4
PCB 52					
0,027	26,7	-	75,2	62,8	41,4
0,100	27,2	-	51,4	38,5	34,1
0,294	28,4	-	35,9	28,8	21,4
PCB 101					
0,045	29,4	-	61,8	51,0	34,9
0.110	29,3	-	40,9	31,7	25,8
0,223	28,7	-	21,8	16,1	14,8
PCB 138					
0,079	28,4	-	42,9	25,4	34,6
0,216	24,5	-	25,8	19,2	17,2
0,590	26,9	-	18,7	13,5	12,9
PCB 153					
0,108	28,3	-	29,8	20,7	21,4
0,270	28,4	-	18,6	11,3	14,8
0,620	25,5	-	14,2	10,5	9,6
PCB 180					
0,100	28,4	-	27,2	23,4	13,8
0,227	29,8	-	21,1	17,8	11,4
0,508	27,2	-	16,9	12,9	10,9
Σ PCB					
CHA-3-2010 Σ 1,14	25,2	-	12,3	-	-
CHA-3-2011 Σ 0,99	35,1	-	13,4	-	-

4. 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.

5. Závěry

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů byly použity výsledky celkově 12 PT – odběry vzorků kalů a 8 PT pro analýzy připraveného vzorku vysušeného a zhomogenizovaného kalu.

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

Studie ukázala, že hodnoty získané z vyhodnocení výsledků PT pomocí V_{CR} jsou výrazně vyšší, než hodnoty uváděný jednotlivými účastníky PT. 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. Z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.

Jako velice závažný lze považovat následující zjištění:

- celková rozšířená nejistota uváděná z převážné míry akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro dodaný zhomogenizovaný vzorek a pro vzorek, který laboratoř odebrala, zhomogenizovala a analyzovala
- nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá
- vzhledem k uváděným hodnotám se v mnoha případech jedná s největší pravděpodobností o kvalifikovaný odhad laboratorní nejistoty
- nejistota na limitních hodnotách stanovovaných parametrů je výrazně nižší než nejistota uváděná laboratoří, v tom případě může dojít k poškození jak životního prostředí (limitní hodnota + nejistota), tak zákazníka (limitní hodnota – nejistota)

Jako hlavní přínos vyhodnocení nejistot pomocí PT lze uvádět:

- Vysoká robustnost souboru dat – rozdílné lokality s rozdílnou koncentrační úrovní analytů
- Velký soubor laboratoří – přibližně 300 účastníků v období 8 let
- Nejistoty vypočítané na základě velkého souboru dat více odpovídají realitě včetně nejistoty odběru vzorku
- Použití různé instrumentální techniky - zvýšení robustnosti výsledků
- Laboratoře podceňují nehomogenitu vzorků při odběru, výsledná nejistota zahrnující odběr i stanovení je pro nízké koncentrace po zahrnutí obou složek výrazně vyšší
- Předložená data jsou významným zdrojem informací pro tvorbu legislativních limitů
- Jako optimální se jeví legislativně stanovit maximální nejistotu pro jednotlivé postupy tak, jako je tomu např. ve směrnici EU pro pitné vody

V Praze, dne 16. 11. 2011 RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D.

Seznam použité literatury:

1. EURACHEM / CITAC GUIDE: MEASUREMENT UNCERTAINTY ARISING FROM SAMPLING. A GUIDE TO METHODS AND APPROACHES. EUROLAB, NORDTEST AND THE UK RSC ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. FIRST EDITION 2007.

2. EUROLAB – TECHNICAL REPORT NO. 1/2007. MEASUREMENT UNCERTAINTY REVISITED: ALTERNATIVE APPROACHES TO UNCERTAINTY EVALUTION. MARCH 2007.

3. NORDTEST – NT TECHNICAL REPORT TR 604: UNCERTAINTY FROM SAMPLING

4. GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT 1ST CORR. EDITION, ISO, GENEVA 1995, ISBN 92-67-10188-9 [ČSN P ENV 13005, POKYN PRO VYJÁDŘENÍ NEJISTOTY MĚŘENÍ. ČNI, PRAHA 2005].

5. EUROLAB TECHNICAL REPORT NO. 1/2002: MEASUREMENT UNCERTAINTY IN TESTING EUROLAB 2002 (WWW.EUROLAB.ORG).

6. NORDTEST TECHNICAL REPORT 537: HANDBOOK FOR CALCULATION OF MEASUREMENT UNCERTAINTY IN ENVIRONMENTAL LABORATORIES NORDTEST 2003

Přílohy

PROGRAM ROZVOJE METROLOGIE 2011

Číslo úkolu *)	Název úkolu	Stručná charakteristika úkolu Výsledek řešení úkolu	Termíny řešení zahájení	 ukončení	Neinvestič. prostředky tis. Kč
VIII/7/11	Nejistoty měření environmentálních pevných matric	Pomocí cíleného mezilaboratorního experimentu se bude úkol zabývat stanovením reálně dosahovaných nejistot měření a odhadem cílových nejistot u ukazatelů vzorků čistírenských kalů a to včetně vzorkování. Bude se jednat o ukazatele: arzen, kadmium, chrom, měď, rtuť, nikl, olovo, zinek, absorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX) a polychlorované bifenyly (PCB) v souladu s ukazateli vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Při určení nejistot měření ukazatelů čistírenských kalů se bude vycházet z výsledků již realizovaných programů zkoušení způsobilosti vzorkování čistírenských kalů a analýz čistírenských kalů a z dalších plánovaných programů (Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VIII/7/09). Výsledky úkolu je možno využít při tvorbě právních předpisů, pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů v čistírenském kalu pro limitní hodnoty, mohou je využít i zkušební laboratoře při hodnocení svých nejistot měření ke zlepšení stavu uvádění nejistot na svých zkušebních protokolech, protože zjišťování nejistot včetně vzorkování je u těchto stanovení pro jednotlivé laboratoře neúměrně ekonomicky náročné, a konečně v oblasti státní správy se mohou výsledky použít při porovnávání s limitními hodnotami. Nejistoty se pro některé typy vzorků začínají v zemích EU průběžně sledovat (potraviny, voda, zeminy, odpady). Využitím zkušeností a zázemí by bylo v relativně krátkém termínu možné zpracovat značné objemy reálných dat a výsledky využít pro další legislativní návrhy nejen v rámci ČR.	Červenec 2011	Listopad 2011	[redacted]

Předkládá (adresa, razítko, podpis):	Bank. spojení / č. účtu: 1021150264/5500	
CSlab spol. s r.o. Bavorská 856/14 (1) Praha 5 155 00 CSlab spol. s r.o. Bavorská 856 155 00 Praha 5 IČ: 271 12 969 DIČ: CZ27112969	IČ / DIČ: 27112969 / CZ27112969	Č.j.: 0836 / 3000 / 2011
	Odpovědný řešitel: RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D.	Došlo : 8. 9. 2011
	Podpis :	Za odbor metrologie:
	Tel. / fax: 224 452 237	Poznámka:
	Datum :	Přílohy:

*) číslo úkolu přidělí ÚNMZ

Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví
Gorazdova 24, P.O.Box 49
128 01 Praha 2

Příloha č. 1 ke zprávě k úkolu PRM č. VIII/7/11 strany 4, strana1

Příloha č.1 úkolu č. PRM 2011

1.1 Hlavní cíle úkolu:
Obsahová struktura úkolu pro rok 2011

a) přehled hodnocení nejistot
b) realizace dalších programů zkoušení způsobilosti v oblasti vzorkování čistírenských kalů a analýz čistírenských kalů (navazujících na předchozí úkol)
c) výpočet nejistot měření ze zkoušení způsobilosti vzorkování čistírenských kalů, analýz čistírenských kalů a jejich porovnání s dalšími alternativními přístupy (modelování, vnitrolaboratorní validace, mezilaboratorní validace a použití údajů ze zkoušení způsobilosti - údaje uvedené laboratořemi)
d) stanovení maximálních nejistot pro jednotlivé ukazatele na limitní hodnotě dané právními předpisy.

Při určení nejistot měření ukazatelů čistírenských kalů se bude vycházet z výsledků již realizovaných programů zkoušení způsobilosti vzorkování čistírenských kalů a analýz čistírenských kalů a z dalších plánovaných programů. Nejistoty budou porovnávány s hodnotami nejistot získanými dalšími alternativními přístupy. Tyto hodnoty budou použity jako podklad pro stanovení maximálních nejistot aplikovatelných pro tvorbu právních předpisů v dané oblasti.

Při řešení se vychází z materiálu EU.

Bude se jednat o ukazatele: arzen, kadmium, chrom, měď, rtuť, nikl, olovo, zinek a absorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX), polychlorované bifenyly (PCB) u čistírenských kalů (včetně vzorkování).

1.2 Objektivně ověřitelné výsledky řešení úkolu:
Přehled hodnocení nejistot (ucelená bilance nejistot měření)
Výstupy z programů zkoušení způsobilosti vzorkování čistírenských kalů a analýz čistírenských kalů.
Výpočet celkových nejistot různými způsoby a jejich porovnání.

1.3 Forma výstupu řešení:
Závěrečná zpráva s vypočtenými nejistotami vzorkování čistírenských kalů a analýzami čistírenských kalů. Výsledky budou uvedeny rovněž ve zprávách ze zkoušení způsobilosti a na vzdělávacích akcích.

1.4 Související body Koncepce rozvoje národního metrologického systému České republiky - UV ČR ze dne 8. prosince 2004 č. 1250

Týká se bodu 3.6.5 Metrologie v chemii

1.5 Způsob ověření výsledků řešení úkolu:
Závěrečná oponentura, za účasti zástupce ÚNMZ.

1.6 Navrhovaní oponenti úkolu (minimálně 2, podléhají odsouhlasení zadavatelem úkolu):
Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc. - EURACHEM ČR
Ing. Kamila Součková, MŽP
Ing. Jan Tichý

2.1 Dílčí cíle nezbytné k dosažení hlavních cílů úkolu

přehled hodnocení nejistot
výběr vhodných čistíren
vyhodnocení programů zkoušení způsobilosti
příprava údajů ze zkoušení způsobilosti pro hodnocení nejistot měření
vyhodnocení nejistot měření a jejích porovnání z jednotlivých alternativních přístupů.

2.2 Objektivně ověřitelné výsledky řešení dílčích cílů:

vypracování metodiky stanovení nejistot (jednotlivé přístupy)
kontrola výběru vhodné čistírny a realizace dalších programů zkoušení způsobilosti
výpočet nejistot měření a jejich porovnání z jednotlivých alternativních přístupů.

2.3 Způsob ověření dílčích cílů:
Při závěrečné oponentuře.

3. Kalkulace úkolu (podrobný rozpis nákladů /neinvestičních prostředků/, plánovaných na řešení úkolu):

Činnost	Jednotka	Počet jednotek	Cena za jednotku	Cena celkem
Studium dokumentů	hod	26	500	13000
Tvorba metodiky	hod	30	500	15000
Výběr vhodných lokalit	hod	40	500	20000
Realizace dvou porovnávání (čistírna)	hod	40	500	20000
Realizace jednoho PT	hod	20	500	10000
Příprava podkladů z PT	hod	40	500	20000
Vyhodnocení nejistot	hod	80	500	40000
Tvorba zprávy	hod	60	500	30000
Mzdové náklady spoluřešitelů	hod	40	500	20000
Náklady na oponenturu	hod	20	500	10000
Celkové náklady				**190000**
				bez DPH
				(s DPH
				228000)

4. Podíl státu na financování úkolu (v %):

80 %

5. Praktické využití výsledků řešení:

1. Výsledky úkolu bude možné využít při tvorbě právních předpisů.
2. Výsledky mohou využít zkušební laboratoře při určování svých nejistot měření, protože omezujícím faktorem pro experimentální zjišťování nejistot jednotlivými laboratořemi je značná ekonomická náročnost.
3. Pracovníci státní správy mohou výsledky použít při svých rozhodování s limitními hodnotami.
4. Jako podklad pro vypracování metodického materiálu pro porovnávání s limitními hodnotami.

6. Spoluřešitelé úkolu (uvést rozsah spolupráce-věcný a finanční):
Prof. Ing. Miloslav Suchánek, CSc., VŠCHT - spolupráce na vyhodnocení – 10 000,- Kč
Ing. Jan Vilímec, PVK, a.s. – spolupráce na vyhodnocení – 10 000,- Kč

7. Nároky na zahraniční cesty (uvést důvod, stát, organizace, délka pobytu, finanční nároky, souvislost s úkolem atd.):
Nejsou

8. Prohlašujeme, že naše organizace současně nenárokovala, resp. nemá přislíbeny finanční prostředky na řešení úkolu ze státního rozpočtu prostřednictvím jiného orgánu státní správy, popř. nevyužila jiné, duplicitní cesty k financování navrhovaného úkolu.
Název, adresa, razítko a podpis statutárního zástupce:

CSlab spol. s r.o.
Bavorská 856
Praha 5
155 00

……..…….
Ing. Alena Nižnanská
jednatel společnosti

Pozn.: Pokud nestačí formulář, je možno příslušný bod rozvést na další přílohu.
Je vhodné využít pro podrobnou specifikaci řešení úkolu, etapy řešení a jejich výstupy, popis prací, kvalifikaci řešitelů a zainteresovaných pracovníků, využité postupy, související odbornou literaturu, návazná ustanovení práva EU, mezinárodních a národních technických norem atd. Dále pro reference od jiných zadavatelů metrologických úkolů nebo souvisejících činností.

NÁRODNÍ AKREDITAČNÍ ORGÁN

Český institut pro akreditaci,
obecně prospěšná společnost
130 00 Praha 3, Olšanská 54/3

vydává

OSVĚDČENÍ O AKREDITACI

č. **183 / 2011**

pro

poskytovatel 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 a chemických zkoušek vod, ovzduší, zemin, sedimentů, kalů, odpadů, mikrobiologických a biologických zkoušek vod, ekotoxikologických testů, vzorkování vod a kalů a senzorické analýzy vod v rozsahu uvedeném v příloze tohoto osvědčení.

Jménem akreditovaného poskytovatele 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 kriterií podle

ČSN EN ISO/IEC 17043

a po zjištění, že poskytovatel zkoušení způsobilosti je odborně způsobilý objektivně a nezávisle provádět programy zkoušení způsobilosti v rozsahu předmětu akreditace.

Adresát tohoto osvědčení je oprávněn používat při své činnosti v rozsahu tohoto osvědčení a po dobu jeho platnosti vedle svého názvu označení „akreditovaný poskytovatel zkoušení způsobilosti č. 7003“, pokud dodržuje veškeré příslušné předpisy vztahující se k činnosti akreditovaného poskytovatele zkoušení způsobilosti, včetně předpisů vydaných Českým institutem pro akreditaci, o.p.s.

Prokáže-li se, že adresát tohoto osvědčení neplní akreditační kriteria rozhodná pro jeho vydání a závazky podmiňující 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**

a v plném rozsahu nahrazuje osvědčení o akreditaci vydané ČIA č. 225/2010 ze dne 25.05.2010

V Praze dne: 06.05.2011

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

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

©TISK VICTORIA SECURITY PRINTING a.s. PRAHA

Obr. 1 – Vzorkování čistírenských kalů - vyvážka

Obr. 2 – Vzorkování čistírenských kalů - technika odběru

Obr. 3 – Vzorkování čistírenských kalů - zpracování vzorku na lokalitě

Obr. 3 – Vzorkování čistírenských kalů - zpracování vzorku na lokalitě – pokračování

Obr. 3 – Vzorkování čistírenských kalů - zpracování vzorku na lokalitě – pokračování

Validace software pro výpočet nejistot odběru a analýzy

(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
$U'_{analytická}$	6,82	7,62
$U'_{odběru}$	23,85	14,47
$U'_{analytická}$	24,80	16,36

Příklad výpočtu nejistot – PT/S/O/1/2011

ANOVA calculations - uncertainty of analyses and sampling (one-way ANOVA)

Can be used if up to 10 sample targets are anlysed in split duplicat design

Plott in the number of sample targets, (target i.d.) and the analytical data, in celles with red boader.

Calculations results are shown in yellow celles

Number of sample targets *i*: 10

Sample / Target: ST_i	Sample 1 = S1: Anal 1= S1A1 x_{i11}	Sample 1 = S1: Anal 2 = S1A2 x_{i12}	Sample 2 = S2: Anal 1= S2A1 x_{i21}	Sample 2 = S2: Anal 2 = S2A2 x_{i22}	Mean, S1 $\bar{x}_{i1} = \frac{x_{i11}+x_{i12}}{2}$	Mean, S2 $\bar{x}_{i2} = \frac{x_{i21}+x_{i22}}{2}$	Squares of differences - within groups (of S1) $2*(D_{i1(\bar{x})})^2$	Squares of differences - within groups (of S2) $2*(D_{i2(\bar{x})})^2$	Mean of S1 and S2 $\bar{X}_i = \frac{\bar{x}_{i1}+\bar{x}_{i2}}{2}$	Squares of differences - within groups (of ST) $(D_{i(\bar{x})})^2$
1	22,4	21,9	21,9	22,4	22,15	22,15	0,125	0,125	22,15	0
2	20	19	21	20	19,5	20,5	0,5	0,5	20	0,25
3	24,2	23	22,1	23,4	23,6	22,75	0,72	0,845	23,175	0,180625
4	14,2	12,8	12,6	13,1	13,5	12,85	0,98	0,125	13,175	0,105625
5	24	22	24	24	23	24	2	0	23,5	0,25
6	26,1	26,1	24,1	24,1	26,1	24,1	0	0	25,1	1
7	22,9	22,5	24,6	25	22,7	24,8	0,08	0,08	23,75	1,1025
8	23,2	25,4	21,4	22,2	24,3	21,8	2,42	0,32	23,05	1,5625
9	26	24	22	24	25	23	2	2	24	1
10	22,8	23,5	23,5	22,8	23,15	23,15	0,245	0,245	23,15	0

Comments: For $S1_i$ The difference: $D_{i1(\bar{x})} = |x_{i11} - \bar{x}_{i1}| = |x_{i12} - \bar{x}_{i1}|$

Comments: For $S2_i$ The difference: $D_{i2(\bar{x})} = |x_{i21} - \bar{x}_{i2}| = |x_{i22} - \bar{x}_{i2}|$

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

Mean value of all measurment $\bar{X} =$ 22,105

Calculation of analytical uncertanty

Sum of Squares	SS-Error (SS_{Anal}):	13,31
Degree of freedom	df_{Anal}	20
Variance analyses	V_{Anal}	0,6655
Standard deviation	SD_{Anal}	0,8158
Kelativ std. Deviation	RSD_{Anal}(%)	3,69

Calculation of sampling uncertanty

Sum of Squares sampling	SS_{Samp}	21,805
Degree of freedom	df_{Samp}	10
Variance sampling	V_{Samp}	0,7575
Standard deviation (If V_{Samp}< 0, see expl. under)	SD_{Samp}	0,8703
Kelativ std. Deviation	RSD_{Samp}(%)	3,94

Formular used in the calculation of analytical uncertanty

$SS_{Anal} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{n}(D_{ij})^2 = 2*\sum_{i=1}^{N}[D_{i1(\bar{x})}{}^2 + D_{i2(\bar{x})}{}^2]$

$V_{Anal} = SS_{Anal}/df_{Anal}$

$df_{Anal} = i \cdot j \cdot k - i \cdot j = (N*n-N)$

N=*i***j*=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 uncertanty

$SS_{Samp} = \sum_{i=1}^{N_T}[(\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 + (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 + (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2 + (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2] = 4*\sum_{i=1}^{N_T}(D_{i(\bar{x})})^2$

$V_{Samp} = (SS_{Samp}/df_{Samp} - SS_{Anal}/df_{Anal})/2$

$df_{Samp} = i*j-i = (N_T*n-N_T)$

N_T=*i*=number of sample targets

n=*j*=number of samples collected of each sample target

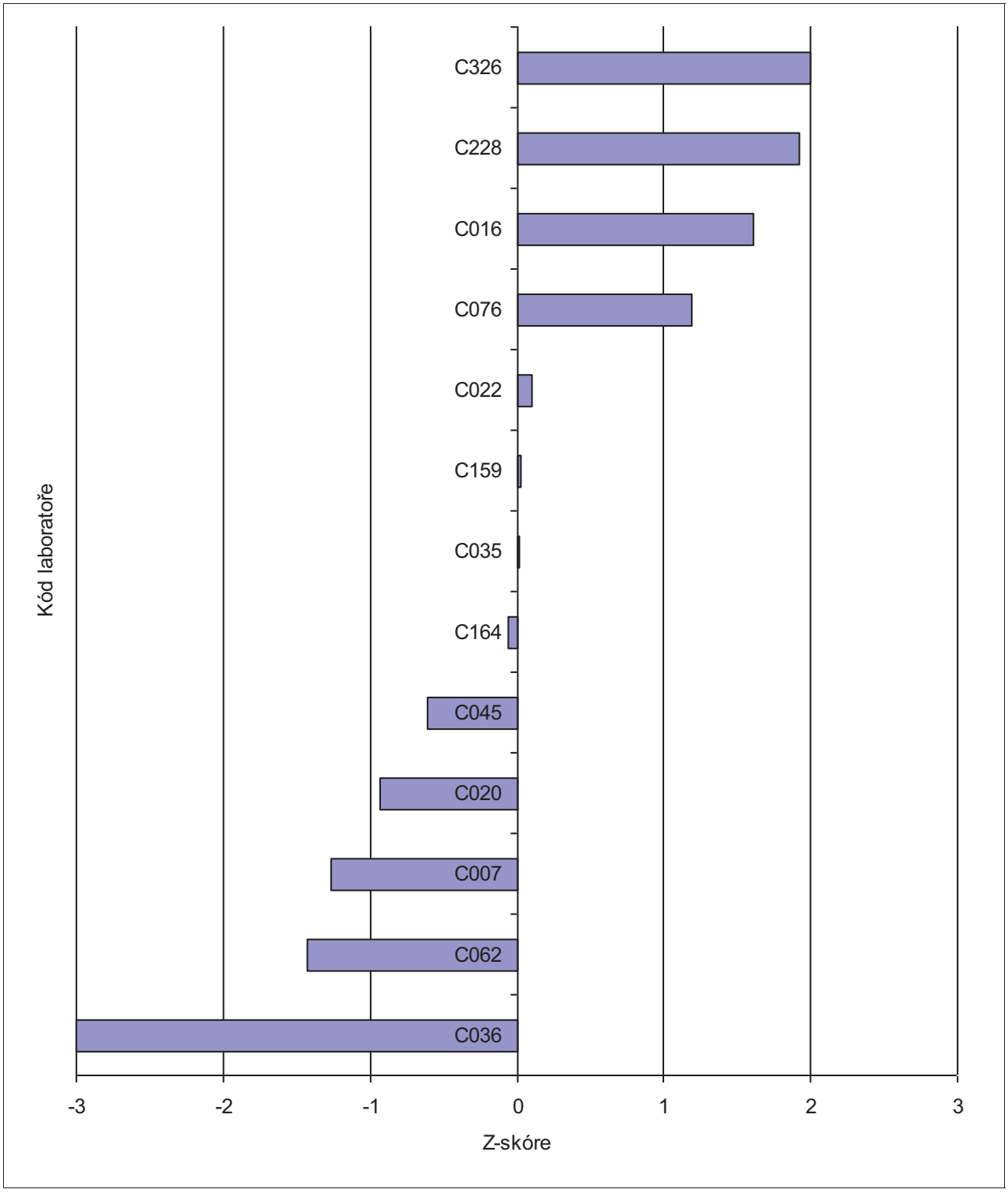
$SD_{Samp} = \sqrt{V_{Samp}}$

If V_{Samp} <0, SD_{Samp} is conventionally set to zero

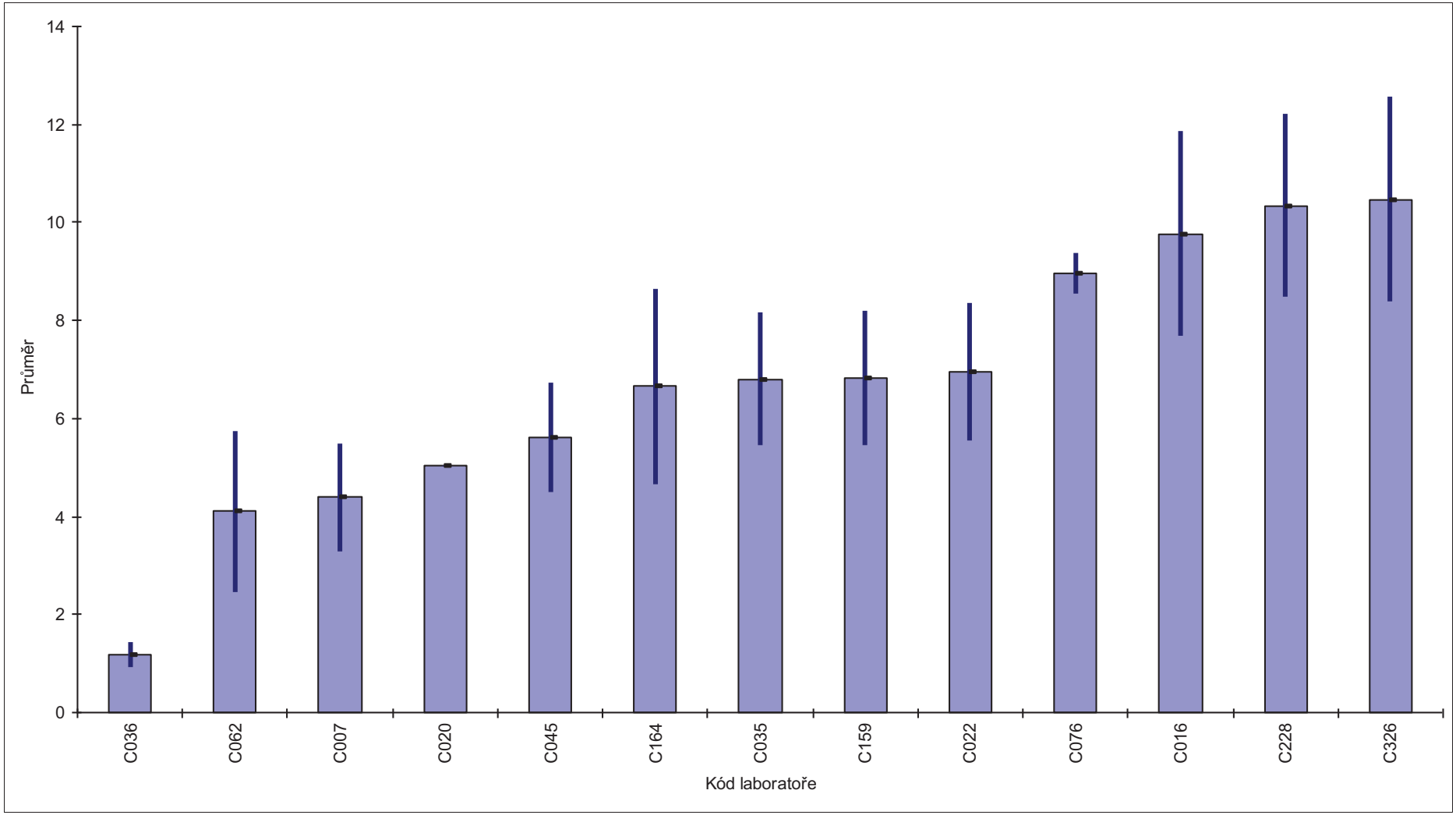
$RSD_{Samp}(\%) = (SD_{Samp}/\bar{X})*100$

Akce	Ukazat	J	okrouhl	Prumer	Hodnota	Sr	Sr_P	Sl	Srr	Srr_P	Minimum	Maximum	Toleranc	T	Pocet	Vyhovi	lejistota_Prum_
CHA-3-2006	AOX	[mg/kg]	1	234	234	8	3,4	10	13	5,6	199	269	15	±15	11	11	18,4
CHA-3-2005	AOX	[mg/kg]	1	313	312	8	2,6	19	21	6,7	265	359	15	±15	13	12	18,2
CHA-3-2004	AOX	[mg/kg]	1	461	461	8	1,7	23	24	5,2	392	530	15	±15	8	8	
CHA-3-2010	AOX	[mg/kg]	1	530	546	16	3	67	69	13	464	628	15	±15	15	12	18,5
CHA-3-2011	AOX	[mg/kg]	1	690	687	23	3,3	46	52	7,5	584	790	15	±15	17	16	18,8
CHA-3-2009	AOX	[mg/kg]	1	785	787	22	2,8	48	52	6,6	669	905	15	±15	18	18	20,1
CHA-3-2008	AOX	[mg/kg]	1	903	903	36	4	71	80	8,9	768	1038	15	±15	17	16	21,5
CHA-3-2007	AOX	[mg/kg]	1	1136	1136	30	2,6	67	74	6,5	966	1306	15	±15	14	13	21,7
CHA-3-2010	As	[mg/kg]	0,01	5,73	5,73	0,49	8,6	1,93	1,99	34,7	2,87	8,6	50	±50	26	22	19,7
CHA-3-2011	As	[mg/kg]	0,01	5,91	5,93	0,32	5,4	0,87	0,93	15,7	3,56	8,3	40	±40	28	28	20,6
CHA-3-2008	As	[mg/kg]	0,01	6,83	6,83	0,78	11,4	2,13	2,26	33,1	2,05	11,61	70	±70	28	25	21,8
CHA-3-2009	As	[mg/kg]	0,01	7,39	7,39	0,32	4,3	2,9	2,92	39,5	2,22	12,56	70	±70	27	26	19,9
CHA-3-2005	As	[mg/kg]	0,1	8,9	8,9	1	11,2	5,5	5,6	62,9	4,5	13,4	50	±50	21	19	15,7
CHA-3-2004	As	[mg/kg]	0,1	11,4	11,3	0,9	7,9	1,7	1,9	16,7	7,9	14,7	30	±30	12	11	
CHA-3-2006	As	[mg/kg]	0,1	13,4	13,3	0,6	4,5	3,8	3,8	28,4	8	18,6	40	±40	17	14	19,4
CHA-3-2007	As	[mg/kg]	0,1	51,9	51,9	2,4	4,6	12,6	12,8	24,7	31,1	72,7	40	±40	21	19	19,1
CHA-3-2005	Cd	[mg/kg]	0,01	1,4	1,4	0,06	4,3	0,25	0,26	18,6	0,98	1,82	30	±30	22	19	19,3
CHA-3-2007	Cd	[mg/kg]	0,01	2,39	2,39	0,07	2,9	0,46	0,46	19,2	1,67	3,11	30	±30	22	19	15,9
CHA-3-2010	Cd	[mg/kg]	0,01	2,52	2,52	0,13	5,2	0,34	0,37	14,7	1,51	3,53	40	±40	28	26	17,9
CHA-3-2011	Cd	[mg/kg]	0,01	2,86	2,92	0,13	4,5	0,23	0,27	9,4	2,34	3,5	20	±20	30	30	18,9
CHA-3-2008	Cd	[mg/kg]	0,01	3,23	3,23	0,09	2,8	0,27	0,29	9	2,26	4,2	30	±30	29	28	17,6
CHA-3-2009	Cd	[mg/kg]	0,01	3,72	3,72	0,12	3,2	0,37	0,39	10,5	2,6	4,84	30	±30	29	28	18,8
CHA-3-2004	Cd	[mg/kg]	0,01	3,81	3,81	0,1	2,6	0,35	0,37	9,7	2,67	4,95	30	±30	17	17	
CHA-3-2006	Cd	[mg/kg]	0,01	5,1	5,1	0,11	2,2	0,72	0,73	14,3	3,57	6,63	30	±30	20	19	18,6
CHA-3-2010	Cr	[mg/kg]	0,1	79,5	79,5	2,7	3,4	9,9	10,2	12,8	55,7	103,4	30	±30	27	25	15,3
CHA-3-2011	Cr	[mg/kg]	0,1	98,6	98,2	4,2	4,3	13	13,7	13,9	68,7	127,7	30	±30	29	28	16,5
CHA-3-2009	Cr	[mg/kg]	0,1	112,4	112,4	4,3	3,8	17,7	18,2	16,2	78,7	146,1	30	±30	29	25	17,1
CHA-3-2005	Cr	[mg/kg]	0,1	113,6	113,5	3,8	3,3	14,9	15,4	13,6	79,5	147,6	30	±30	21	20	14,6
CHA-3-2008	Cr	[mg/kg]	0,1	117,7	117,7	4	3,4	23,5	23,9	20,3	82,4	153	30	±30	29	27	16

Označení PT:	PT/S/O/2/2011 (PT2)	
Ukazatel:	As [mg/kg]	
Počet laboratoří, které dodaly výsledky:	13	
Minimum a maximum naměřených hodnot:	1,18 - 10,47	mg/kg
Minimum a maximum pro udělení Osvědčení:	3,04 - 10,48	mg/kg
Průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků:	6,70	mg/kg
Vztažná hodnota:	6,76	mg/kg



Označení PT:	PT/S/O/2/2011 (PT2)	
Ukazatel:	As [mg/kg]	
Počet laboratoří, které dodaly výsledky:	13	
Minimum a maximum naměřených hodnot:	1,18 - 10,47	mg/kg
Minimum a maximum pro udělení Osvědčení:	3,04 - 10,48	mg/kg
Průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsle	6,70	mg/kg
Vztažná hodnota:	6,76	mg/kg



Testovaní homogenity PCB - suma (mg/kg)

sample number i	test portion 1	test portion 2	sample average $x_{t,.}$	between-test portion w_i	B.8 za sumou
1	29,5	30,0	29,8	0,5	0,01250
2	28,9	29,6	29,3	0,7	0,02450
3	30,5	29,8	30,2	0,7	0,02450
4	31,0	30,3	30,7	0,7	0,02450
5	29,0	29,5	29,3	0,5	0,01250
6	29,1	29,7	29,4	0,6	0,01800
7	31,0	30,0	30,5	1,0	0,05000
8	30,7	29,8	30,3	0,9	0,04050
9	29,6	30,1	29,9	0,5	0,01250
10	29,6	29,5	29,6	0,1	0,00050

general average ($x_{.,.}$)	29,9	suma	0,22000
standard deviation of sample averages (s_x)	0,5		
within-sample standard deviation (s_w)	0,5		
between-samples standard deviation (s_s)	0,4	RSD (%)	1,7

přijatá referenční hodnota (PRH)	29,9			
8 % z PRH	**2,4**	**0,3.sigma**	**0,7**	**s_s<0,3.sigma**
10 % z PRH	3,0	0,3.sigma	0,9	s_s<0,3.sigma

Testovaní stability PCB - suma (mg/kg)

sample number i	test portion 1	test portion 2	sample average $y_{t,.}$	between-test portion w_i
1	29,1	30,2	29,7	1,1
2	29,6	29,7	29,7	0,1
3	29,6	29,1	29,4	0,5

general average ($y_{.,.}$)	29,6
standard deviation of sample averages (s_y)	0,2

abs ($x_{.,.}$-$y_{.,.}$)	0,3	<	0,3.sigma	0,7
		stabilita potvrzena		

4. Výsledky - příklad

Výsledky ukazatelů v PT/S/O/1/2011

Ukazatel		Průměr*	Robustní** průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka*					Robustní** odchylka	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
					opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]				
As	[mg/kg]	3,77	4,23	4,35	0,21	5,6	1,51	1,53	40,6	0,78	2,18	6,53	±50
Cd	[mg/kg]	1,56	1,60	1,62	0,08	5,1	0,26	0,27	17,3	0,19	1,13	2,11	±30
Cr	[mg/kg]	37,6	37,7	38,1	1,0	2,7	2,1	2,3	6,1	2,2	30,5	45,7	±20
Cu	[mg/kg]	267	268	263	14	5,2	33	36	13,5	14	210	316	±20
Hg	[mg/kg]	1,62	1,48	1,44	0,07	4,3	0,77	0,78	48,1	0,56	0,72	2,16	±50
Ni	[mg/kg]	23,8	23,7	24,3	1,0	4,2	2,2	2,5	10,5	2,4	19,4	29,2	±20
Pb	[mg/kg]	36,8	36,5	36,6	1,0	2,7	7,2	7,2	19,6	6,6	25,6	47,6	±30
Zn	[mg/kg]	1066	1059	1074	56	5,3	75	94	8,8	78	913	1235	±15
AOX	[mg/kg]	546	559	-	10	1,8	23	25	4,6	1	-	-	-

***** ČSN ISO 5725, Cochranův a Grubbsův test, ****** ISO 13528, Hamplův test
Minimum, Maximum – hodnoty pro udělení Osvědčení,
Tolerance v % - interval pro udělení Osvědčení o účasti ve zkoušení způsobilosti

Tabulka 2: Úspěšnost laboratoří v PT/CHA/1/2011 podle Z-skóre

Ukazatel	Laboratoře celkem	Úspěšné laboratoře		Neúspěšné laboratoře		Výsledky*		Hampel**
		Počet	[%]	Počet	[%]	Odlehlé	Vybočené	Odlehlé
As	4	3	75	1	25	0	0	0
Cd	6	5	83	1	17	0	0	0
Cr	6	6	100	0	0	0	0	0
Cu	6	5	83	1	17	0	0	1
Hg	5	4	80	1	20	0	0	0
Ni	6	6	100	0	0	0	0	0
Pb	6	5	83	1	17	0	0	0
Zn	6	6	100	0	0	0	0	0
AOX	3	-	-	-	-	0	0	0

***** ČSN ISO 5725, Cochranův a Grubbsův test
****** ISO 13528, Hamplův test

Výsledky

Tabulka 1: Výsledky ukazatelů v PT/CHA/3/2011

Ukazatel/jednotka		Průměr*	Robustní** průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka*					Robustní** odchylka	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
					opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]				
As	[mg/kg]	5,91	5,93	5,93	0,32	5,4	0,87	0,93	15,7	0,83	3,56	8,30	±40
Cd	[mg/kg]	2,86	2,92	2,92	0,13	4,5	0,23	0,27	9,4	0,18	2,34	3,50	±20
Cr	[mg/kg]	98,6	98,2	98,2	4,2	4,3	13,0	13,7	13,9	14,1	68,7	127,7	±30
Cu	[mg/kg]	332	329	329	10	3,0	20	22	6,6	19	280	378	±15
Hg	[mg/kg]	9,19	9,08	9,08	0,33	3,6	0,70	0,77	8,4	0,68	7,26	10,90	±20
Ni	[mg/kg]	60,5	60,6	60,6	2,5	4,1	5,7	6,2	10,2	4,8	48,5	72,7	±20
Pb	[mg/kg]	100	100	100	3	3,0	6	7	7,0	5	85	115	±15
Zn	[mg/kg]	1750	1740	1740	30	1,7	90	90	5,1	70	1570	1910	±10
Ztráta žíháním	[%]	52,6	52,5	52,5	0,8	1,5	0,9	1,2	2,3	1	49,9	55,1	±5
Celkový dusík	[%]	3,34	3,34	3,34	0,04	1,2	0,15	0,15	4,5	0,15	3,01	3,67	±10
Vápník	[g/kg]	58,0	58,2	58,2	1,2	2,1	3,9	4,0	6,9	3,8	46,6	69,8	±20
Hořčík	[g/kg]	4,86	4,77	4,77	0,20	4,1	0,41	0,45	9,3	0,27	3,82	5,72	±20
Draslík	[g/kg]	2,67	2,66	2,66	0,08	3,0	0,47	0,48	18,0	0,5	1,86	3,46	±30
Fosfor	[g/kg]	18,6	18,6	18,6	0,5	2,7	1,0	1,1	5,9	1,2	15,8	21,4	±15
pH kalu	[-]	8,1	8,0	8,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,2	0,1	7,7	8,3	±0,3
AOX	[mg/kg]	690	687	687	23	3,3	46	52	7,5	54	584	790	±15
PCB, kongener 28	[mg/kg]	0,026	0,018	0,018	0,003	11,5	0,026	0,027	103,8	0,01	0,000	0,036	±100
PCB, kongener 52	[mg/kg]	0,021	0,020	0,020	0,003	14,3	0,015	0,015	71,4	0,013	0,000	0,040	±100
PCB, kongener 101	[mg/kg]	0,123	0,111	0,111	0,011	8,9	0,051	0,053	43,1	0,033	0,056	0,167	±50
PCB, kongener 138	[mg/kg]	0,304	0,29	0,290	0,017	5,6	0,132	0,133	43,8	0,118	0,145	0,435	±50
PCB, kongener 153	[mg/kg]	0,356	0,322	0,322	0,025	7,0	0,140	0,142	39,9	0,07	0,161	0,483	±50
PCB, kongener 180	[mg/kg]	0,275	0,231	0,231	0,022	8,0	0,150	0,151	54,9	0,077	0,116	0,347	±50
Suma PCB	[mg/kg]	1,101	0,991	0,991	0,070	6,4	0,460	0,465	42,2	0,27	0,595	1,387	±40
Sušina***	[%]	93,6	93,3	93,3	0,0	0,0	1,4	1,4	1,5	0,8	88,6	98,0	±5

Minimum, Maximum - hodnoty pro udělení Osvědčení
Tolerance v % - interval pro udělení Osvědčení o účasti ve zkoušení způsobilosti, u pH v jednotkách,
* ČSN ISO 5725, ** ISO 13528, *** hodnoty jen orientační

Tabulka 2: Úspěšnost laboratoří v PT/CHA/3/2011 podle Z-skóre

Ukazatel	Laboratoře celkem	Úspěšné labor.		Neúspěšné labor.		Výsledky*		Hampel**
		Počet	[%]	Počet	[%]	Odlehlé	Vyboč.	Odlehlé
As	28	28	100	0	0	0	0	0
Cd	30	30	100	0	0	0	0	0
Cr	29	28	97	1	3	0	0	0
Cu	31	30	97	1	3	0	0	1
Hg	23	21	91	2	9	1	0	1
Ni	31	30	97	1	3	0	0	0
Pb	31	31	100	0	0	0	0	3
Zn	31	30	97	1	3	0	0	1
Ztráta žíháním	24	24	100	0	0	0	0	0
Celkový dusík	16	16	100	0	0	0	0	0
Vápník	23	22	96	1	4	1	1	1
Hořčík	23	22	96	1	4	0	0	3
Draslík	24	23	96	1	4	0	0	0
Fosfor	24	24	100	0	0	0	0	0
pH kalu	23	22	96	1	4	1	0	0
AOX	17	16	94	1	6	1	0	0
PCB, kongener 28	10	8	80	2	20	0	1	2
PCB, kongener 52	10	9	90	1	10	0	0	0
PCB, kongener 101	10	8	80	2	20	0	0	2
PCB, kongener 138	10	8	80	2	20	0	0	0
PCB, kongener 153	10	8	80	2	20	0	0	2
PCB, kongener 180	10	8	80	2	20	0	0	2
Suma PCB	10	8	80	2	20	0	0	2
Sušina***	22	22	100	0	0	0	1	3

*ČSN ISO 5725, Grubbsův test, **ISO 13528, Hamplův test, *** hodnoty jen orientační

Tabulka 3: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/CHA/3/2011

Ukazatel/jednotka		Laboratoře celkem	Průměr	Vztažná hodnota	$U_{ref.}$	Průměr U_{lab}	Průměr U_{lab} v %	Minim. U_{lab}	Minim. U_{lab} v %	Maxim. U_{lab}	Maxim. U_{lab} v %
As	[mg/kg]	26	5,91	5,93	0,39	1,22	20,6	0,56	9,5	2,70	45,7
Cd	[mg/kg]	28	2,86	2,92	0,16	0,54	18,9	0,13	4,5	1,20	42,0
Cr	[mg/kg]	27	98,6	98,2	6,6	16,3	16,5	4,3	4,4	32,3	32,8
Cu	[mg/kg]	29	332	329	9	50	15,1	5	1,5	97	29,2
Hg	[mg/kg]	22	9,19	9,08	0,35	1,75	19,0	1,03	11,2	2,57	28,0
Ni	[mg/kg]	29	60,5	60,6	2,2	9,8	16,2	3,0	5,0	17,6	29,1
Pb	[mg/kg]	29	100	100	2	17	17,0	4	4,0	28	28,0
Zn	[mg/kg]	29	1750	1740	30	270	15,4	70	4,0	490	28,0
Ztráta žíháním	[%]	22	52,6	52,5	0,5	5,4	10,3	1,1	2,1	10,4	19,8
Celkový dusík	[%]	14	3,34	3,34	0,10	0,61	18,3	0,30	9,0	0,98	29,3
Vápník	[g/kg]	22	58,0	58,2	2,0	8,9	15,3	1,5	2,6	17,2	29,7
Hořčík	[g/kg]	22	4,86	4,77	0,14	0,76	15,6	0,13	2,7	1,54	31,7
Draslík	[g/kg]	23	2,67	2,66	0,26	0,42	15,7	0,15	5,6	0,91	34,1
Fosfor	[g/kg]	22	18,6	18,6	0,6	3,3	17,7	0,9	4,8	6,0	32,3
pH kalu	[-]	20	8,1	8,0	0,1	0,2	2,5	0,0	0,0	0,4	4,9
AOX	[mg/kg]	17	690	687	33	130	18,8	43	6,2	206	29,9
PCB, kongener 28	[mg/kg]	10	0,026	0,018	0,008	0,008	30,8	0,002	7,7	0,028	107,7
PCB, kongener 52	[mg/kg]	9	0,021	0,020	0,010	0,009	42,9	0,002	9,5	0,025	119,0
PCB, kongener 101	[mg/kg]	10	0,123	0,111	0,026	0,036	29,3	0,017	13,8	0,084	68,3
PCB, kongener 138	[mg/kg]	10	0,304	0,290	0,093	0,086	28,3	0,018	5,9	0,175	57,6
PCB, kongener 153	[mg/kg]	10	0,356	0,322	0,055	0,101	28,4	0,025	7,0	0,241	67,7
PCB, kongener 180	[mg/kg]	9	0,275	0,231	0,061	0,082	29,8	0,016	5,8	0,225	81,8
Suma PCB	[mg/kg]	6	1,101	0,991	0,210	0,386	35,1	0,183	16,6	0,735	66,8
Sušina	[%]	-	93,6	93,3	0,4	-	-	-	-	-	-

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 bez odlehlých výsledků
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 4: Průměrná hodnota výsledku laboratoří danou technikou (bez odlehlých výsledků)

Ukazatel	1a	2a	3a	1b	2b	3b	4b	5b	7b	8b	10b	11b	15b
As	9(-N)	15(-N)	1(-N)	-	-	13(-N)	3(-N)	-	-	4(-N)	2(-N)	4(-N)	-
Cd	9(-N)	17(-N)	1(-N)	16(-N)	-	3(-N)	-	-	-	6(-N)	-	4(-N)	-
Cr	9(-N)	16(1N)	1(-N)	6(1N)	8(-N)	2(-N)	-	-	-	8(-N)	-	4(-N)	-
Cu	10(-N)	17(1N)	1(-N)	19(-N)	-	-	-	-	-	7(-N)	-	4(1N)	-
Hg	2(-N)	7(-N)	1(1N)	-	-	-	1(1N)	2(-N)	16(1N)	2(-N)	-	2(-N)	-
Ni	10(-N)	17(-N)	1(-N)	18(1N)	-	-	-	1(-N)	-	7(-N)	-	4(-N)	-
Pb	10(-N)	17(-N)	1(-N)	18(-N)	-	-	-	-	-	8(-N)	-	4(-N)	-
Zn	10(-N)	17(1N)	1(-N)	18(-N)	-	-	-	-	-	8(-N)	-	4(1N)	-
Vápník	7(-N)	10(-N)	2(-N)	4(-N)	4(-N)	-	-	-	-	10(-N)	-	1(-N)	1(-N)
Hořčík	7(-N)	11(1N)	2(-N)	6(-N)	3(-N)	-	-	-	-	9(-N)	-	2(-N)	1(-N)
Draslík	7(-N)	11(-N)	2(-N)	11(-N)	-	-	-	-	-	8(1N)	-	2(-N)	-
Fosfor	-	2(-N)	-	-	-	-	-	-	-	3(-N)	-	2(-N)	-

1a. Pod zpětným chladičem, 2a. Mikrovlnný rozklad, 3a. Bez zpětného chladiče

1b. plamenová C_2H_2-vzduch, 2b. plamenová C_2H_2-N_2O, 3b. bezplamenová (vč. WETA),
4b. hydridová, 5b. metoda studených par, 7b. AMA 254, 8b. ICP-OES přímá
10b. ICP-OES hydridová, 11b. ICP-MS, 15b. jiná
N - údaj v závorce udává počet laboratoří s nevyhovujícími výsledky

Tabulka 5: Přehled metod použitých ke stanovení kovů a fosforu PT/CHA/3/2011

Ukazatel	1a	2a	3a	1b	2b	3b	4b	5b	7b	8b	10b	11b	15b
As	6,06 (9)	5,79 (15)	3,70 (1)	-	-	5,71 (13)	5,58 (3)	-	-	5,93 (4)	5,73 (2)	6,23 (4)	-
Cd	2,88 (9)	2,90 (17)	2,76 (1)	2,87 (16)	-	2,97 (3)	-	-	-	2,84 (6)	-	2,90 (4)	-
Cr	93,8 (9)	102,4 (16)	88,3 (1)	99,8 (6)	97,7 (8)	104,6 (2)	-	-	-	95,0 (8)	-	100,5 (4)	-
Cu	336 (10)	329 (17)	332 (1)	327 (19)	-	-	-	-	-	337 (7)	-	338 (4)	-
Hg	9,43 (2)	8,86 (7)	-	-	-	-	-	9,26 (2)	9,28 (16)	9,38 (2)	-	8,27 (2)	-
Ni	61,4 (10)	60,9 (17)	52,1 (1)	60,3 (18)	-	-	-	59,1 (1)	-	59,2 (7)	-	64,0 (4)	-
Pb	105 (10)	99 (17)	96 (1)	100 (18)	-	-	-	-	-	103 (8)	-	102 (4)	-
Zn	1770 (10)	1750 (17)	1700 (1)	1740 (18)	-	-	-	-	-	1750 (8)	-	1820 (4)	-
Vápník	60,2 (7)	57,1 (10)	54,6 (2)	58,6 (4)	53,4 (4)	-	-	-	-	59,0 (10)	-	58,8 (1)	59,9 (1)
Hořčík	4,75 (7)	4,88 (11)	4,48 (2)	4,61 (6)	4,64 (3)	-	-	-	-	4,91 (9)	-	4,89 (2)	4,68 (1)
Draslík	2,61 (7)	2,72 (11)	2,06 (2)	2,58 (11)	-	-	-	-	-	2,93 (8)	-	2,57 (2)	-
Fosfor	-	19,1 (2)	-	-	-	-	-	-	-	19,1 (3)	-	19,6 (2)	-

Údaj v závorce označuje počet laboratoří, z kterých byl výsledek vypočítán bez odlehlých výsledků.

Tabulka 6: Přehled metod a jejich úspěšnost v PT/CHA3/2011 podle informací dodaných laboratořemi

Ukazatel	Metoda	Počet laboratoří	Úspěšné l. v %	Průměrná hodnota*
Ztráta žíháním	1. ČSN EN 12879 Stanovení ztráty žíháním - charakterizace kalů	21(-N)	100	52,5 (21)
	2. Jiná	1(-N)	100	51,9(1)
Celkový dusík	1. ČSN ISO 11261 Stanovení celkového dusíku – modifikovaná Kjeldalova metoda – kvalita půdy	1(-N)	100	3,48 (1)
	2. ČSN EN 13342 Stanovení dusíku podle Kjeldahla – charakterizace kalů	10(-N)	100	3,33 (10)
	3. Jiná	3(-N)	100	3,30 (3)
Fosfor	1.ČSN EN 13346 Stanovení stopových prvků a fosforu – charakterizace kalů	8(-N)	100	18,5(8)
	2. ČSN EN 14672 Stanovení celkového fosforu	1(-N)	100	18,4(1)
	3. ICP	4(-N)	100	18,9 (4)
	4. Jiná	5(-N)	100	18,4(3)
pH	1. ČSN 12176 Stanovení pH – rozbor kalů	20(1N)	95	8,0 (19)
	2. ČSN ISO 10390 Stanovení pH – kvalita půdy	-	-	-
	3. Jiná	2(-N)	100	8,0 (2)
AOX	1a. ČSN EN ISO Stanovení AOX - Vsádkově	4(-N)	100	703 (4)
	1a. ČSN EN ISO Stanovení AOX - Kolonkově	-	-	-
	2a. DIN 38414-14 Vsádkově	6(-N)	100	665(6)
	2b. DIN 38414-14 Kolonkově	-	-	-
	3. DIN 38414-18	3(-N)	100	678(3)

*** Průměrná hodnota výsledku laboratoří danou technikou** (bez odlehlých výsledků)
Údaj v závorce označuje počet laboratoří, z kterých byl výsledek vypočítán.

Tabulka 7: Úspěšnost laboratoří v PT/CHA3/2011 danou technikou podle údajů poskytnutých laboratořemi

Ukazatel	1a	2a	1b	2b	3b	4b	5b	6b
PCB, kongener 28	3(-N)	7(2N)	1(1N)	2(-N)	2(-N)	1(-N)	2(1N)	2(-N)
PCB, kongener 52	3(1N)	7(-N)	1(-N)	2(-N)	2(-N)	1(-N)	2(-N)	2(1N)
PCB, kongener 101	3(1N)	7(1N)	1(-N)	2(1N)	2(-N)	1(-N)	2(-N)	2(1N)
PCB, kongener 138	3(1N)	7(1N)	1(-N)	2(-N)	2(-N)	1(-N)	2(1N)	2(1N)
PCB, kongener 153	3(1N)	7(1N)	1(-N)	2(1N)	2(-N)	1(-N)	2(-N)	2(1N)
PCB, kongener 180	3(1N)	6(1N)	1(-N)	2(1N)	1(-N)	1(-N)	2(-N)	2(1N)

N - údaj v závorce udává počet laboratoří s nevyhovujícími výsledky.

Tabulka 8: Průměrná hodnota výsledku laboratoří v PT/CHA/3/2011 danou technikou (bez odlehlých výsledků) podle údajů poskytnutých laboratořemi

Ukazatel	1a	2a	1b	2b	3b	4b	5b	6b
PCB, kongener 28	0,018 (3)	0,030 (7)	0,092 (1)	0,016 (2)	0,014 (2)	0,015 (1)	0,031 (2)	0,017 (2)
PCB, kongener 52	0,035 (3)	0,015 (7)	0,020 (1)	0,027 (2)	0,013 (2)	0,017 (1)	0,016 (2)	0,033 (2)
PCB, kongener 101	0,136 (3)	0,118 (7)	0,129 (1)	0,162 (2)	0,102 (2)	0,091 (1)	0,071 (2)	0,173 (2)
PCB, kongener 138	0,327 (3)	0,294 (7)	0,243 (1)	0,328 (2)	0,309 (2)	0,318 (1)	0,151 (2)	0,454 (2)
PCB, kongener 153	0,383 (3)	0,345 (7)	0,293 (1)	0,468 (2)	0,261 (2)	0,322 (1)	0,256 (2)	0,490 (2)
PCB, kongener 180	0,316 (3)	0,271 (6)	0,182 (1)	0,426 (2)	0,192 (1)	0,257 (1)	0,153 (2)	0,392 (2)

Údaj v závorce znamená počet laboratoří, z jejichž výsledků byl průměr vypočítán (bez odlehlých výsledků).

Tabulka 9: Úspěšnost laboratoří v PT/CHA3/2011 danou technikou podle údajů poskytnutých laboratořemi

Ukazatel	1c	3c	5c	2d	5d	7d	3e	1f	2f	1g	2g
PCB, kongener 28	5(2N)	2(-N)	3(-N)	1(-N)	5(2N)	4(-N)	10(2N)	3(1N)	7(1N)	4(-N)	6(2N)
PCB, kongener 52	5(-N)	2(-N)	3(1N)	1(-N)	5(1N)	4(-N)	10(1N)	3(-N)	7(1N)	4(-N)	6(1N)
PCB, kongener 101	5(-N)	2(-N)	3(2N)	1(-N)	5(2N)	4(-N)	10(2N)	3(-N)	7(2N)	4(1N)	6(1N)
PCB, kongener 138	5(1N)	2(-N)	3(1N)	1(-N)	5(2N)	4(-N)	10(2N)	3(1N)	7(1N)	4(-N)	6(2N)
PCB, kongener 153	5(-N)	2(-N)	3(2N)	1(-N)	5(2N)	4(-N)	10(2N)	3(-N)	7(2N)	4(1N)	6(1N)
PCB, kongener 180	4(-N)	2(-N)	3(2N)	1(-N)	5(2N)	3(-N)	9(2N)	3(-N)	6(2N)	4(1N)	5(1N)

N - údaj v závorce udává počet laboratoří s nevyhovujícími výsledky (bez odlehlých výsledků)..

Tabulka 10: Průměrná hodnota výsledku laboratoří v PT/CHA/1/2011 danou technikou (bez odlehlých výsledků podle údajů poskytnutých laboratořemi

Ukazatel	1c	3c	5c	2d	5d	7d	3e	1f	2f	1g	2g
PCB, kongener 28	0,036 (5)	0,016 (2)	0,016 (3)	0,015 (1)	0,038 (5)	0,015 (4)	0,026(10)	0,024 (3)	0,027 (7)	0,013 (4)	0,035 (6)
PCB, kongener 52	0,015 (5)	0,015 (2)	0,035 (3)	0,017 (1)	0,024 (5)	0,019 (4)	0,021 (10)	0,014 (3)	0,024 (7)	0,019 (4)	0,023 (6)
PCB, kongener 101	0,099 (5)	0,110 (2)	0,173 (3)	0,091 (1)	0,150 (5)	0,098 (4)	0,123 (10)	0,082 (3)	0,141 (7)	0,139 (4)	0,113 (6)
PCB, kongener 138	0,221 (5)	0,309 (2)	0,441 (3)	0,318 (1)	0,342 (5)	0,254 (4)	0,304 (10)	0,227 (3)	0,337 (7)	0,340 (4)	0,281 (6)
PCB, kongener 153	0,276 (5)	0,325 (2)	0,511 (3)	0,322 (1)	0,435 (5)	0,266 (4)	0,356 (10)	0,276 (3)	0,391 (7)	0,406 (4)	0,323 (6)
PCB, kongener 180	0,186 (4)	0,241 (2)	0,449 (3)	0,257 (1)	0,341 (5)	0,204 (3)	0,286 (9)	0,166 (3)	0,346 (6)	0,325 (4)	0,255 (5)

Údaj v závorce znamená počet laboratoří, z jejichž výsledků byl průměr vypočítán.

Kódy technik:

Izolace	1a. Extrakce organickým rozpouštědlem v Soxhletově extraktoru
	2a. Extrakce organickým rozpouštědlem v ultrazvukové lázni
Čištění	1b. Sloupcová (patronová) chromatografie adsorpční
	2b. Sloupcová (patronová) chromatografie gelová
	3b. Vsádkově pevným sorbentem
	4b. Filtrace přes inertní materiál
	5b. Bez čištění
	6b. Jiné
Použité rozpouštědlo pro izolaci	1c. n-Alkan
	3c. Aceton
	5c. Směsné (uveďte jaké)l
Metoda stanovení	2d. HPLC - UV/VIS detektor
	5d. GC / ECD
	7d. GC / MS
Vyhodnocení	3e. Počítačový program
Kalibrace	1f. Vnitřní standard
	2f. Vnější standard
Korekce na výtěžnost	1g. Ano (uveďte procenta)
	2g. Ne

Tabulka 11: Úspěšnost laboratoří v PT/CHA/3/2011 podle hodnocení E_n čísla

Ukazatel	Laboratoře celkem	Úspěšné labor.		Neúspěšné labor.	
		Počet	[%]	Počet	[%]
As	26	23	88	3	12
Cd	28	26	93	2	7
Cr	27	21	78	6	22
Cu	29	26	90	3	10
Hg	22	19	86	3	14
Ni	29	25	86	4	14
Pb	29	28	97	1	3
Zn	29	29	100	0	0
Ztráta žíháním	22	22	100	0	0
Celkový dusík	14	14	100	0	0
Vápník	22	20	91	2	9
Hořčík	22	21	95	1	5
Draslík	23	14	61	9	39
Fosfor	22	22	100	0	0
pH kalu	20	17	85	3	15
AOX	17	16	94	1	6
PCB, kongener 28	10	8	80	2	20
PCB, kongener 52	9	8	89	1	11
PCB, kongener 101	10	6	60	4	40
PCB, kongener 138	10	7	70	3	30
PCB, kongener 153	10	6	60	4	40
PCB, kongener 180	9	6	67	3	33
Suma PCB	6	4	67	2	33