

# Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2012

## Zpráva pro závěrečnou oponenturu

**Číslo úkolu:** VIII/7/12

**Název úkolu:** Nejistoty měření environmentálních pevných matic

**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:** 24. listopadu 2012

**Rozdělovník:** 2x ÚNMZ

1x CSlab spol. s r.o.

2 x oponenti úkolu - Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc.

- ing. Jan Tichý

## **Obsah**

<b>1. Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2. Popis řešeného úkolu</b>	<b>4</b>
<b>3. Dosažené výsledky</b>	<b>9</b>
<b>4. Čerpané náklady na úkol</b>	<b>18</b>
<b>5. Závěry</b>	<b>18</b>

Příloha 1 - Kalkulační list včetně příloh

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

Příloha 3 - Fotodokumentace odběrů

Příloha 4 - Příklady výpočtů

Příloha 5 - Příklad výpočtu pro určení nejistoty na limitní hodnotě

Příloha 6 - Výsledky PT/CHA/1/2011 a PT/CHA/7/2011 - tabulková část

Příloha 7 - Výsledky PT/CHA/1/2011 - příklad grafické části

Příloha 8 - Příklad pro testování homogenity vzorku

### **Seznam použitých zkratk:**

PT	posuzování způsobilosti
RM	referenční materiál
PCB	polychlorované bifenyly
BTEX	benzen, toluen, etylbenzen, xyleny
PAH	polyaromatické uhlovodíky
AOX	absorbovatelné organicky vázané halogeny

# 1. ÚVOD

Nejistota vzorkování se v posledním období dostala do popředí zájmu zkušebních laboratoří – důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů a dále i legislativní požadavky. V legislativě potravin či odpadních vod je již využití nejistoty součástí hodnocení výsledků. V potravinách je to především nejistota pro koncentrační úrovně limitní hodnoty, v odpadních vodách se jedná o rozdíl výsledků mezi oprávněnou a kontrolní laboratoří - § 3 odstavec 4 nařízení vlády č. 143/2012 Sb.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý, nejistoty uváděné laboratoří nezahrnují nejistoty odběru vzorku. Validační studie by pro každou laboratoř znamenala značné finanční i časové náklady a zahrnovala by pouze vnitrolaboratorní experiment. Nemalé problémy jsou i v oblasti využití nejistot ze strany správních orgánů, kdy nejistota je v mnoha případech chápána zcela nedostatečně – není využíváno reálných hodnot nejistot.

Výsledkem tohoto úkolu bude doplnění souboru experimentálních stanovení prováděných v posledním období 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 limitní hodnoty převzaté z legislativy. Tím, že se každého experimentu ( PT ) účastní více laboratoří, je zajištěna robustnost stanovení celkové nejistoty.

V souladu s vyhláškou 257/2009 Sb. a s přílohou 9 zákona č. 185/2001 jde o následující ukazatele stanovované v sedimentech: Zn, Ni, Pb, As, Cu, Hg, Cd, V, Co, Ba, Be, AOX, uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, trichlorethen, tetrachlorethylen, BTEX, PAU a PCB.

Výsledky úkolu bude možné využít:

1. při tvorbě právních předpisů jako nejistot maximálních při hodnocení limitů znečištění
2. zkušebními laboratořemi při určování a porovnání celkové nejistoty měření, omezujícím faktorem pro experimentální zjišťování nejistot jednotlivými laboratořemi je značná ekonomická náročnost a zahrnutí pouze vnitrolaboratorního experimentu či dat z dvoustranného porovnání
3. pracovníky státní správy při práci s limitními hodnotami v rozsahu s citované vyhlášky

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 approaches 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 a rovnocenné jsou empirické přístupy založené na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti zkušebních postupů. Typickými údaji používanými u těchto postupů jsou preciznost a vychýlení, získávané z výstupů vnitrolaboratorních validací, řízení kvality, mezilaboratorních validací zkušebních metod nebo ze zkoušení způsobilosti. Je důležité pochopit, že ostatní dále uváděné přístupy jsou rovnocenné přístupu modelováním a že občas vedou k výstižnějšímu (reálnějšímu) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi. Použití alternativních postupů se více přibližuje reálné matici analyzované v laboratořích. Nevýhodou těchto přístupů je obtížnější stanovení vztažné hodnoty a tím dodržení odpovídající metrologické návaznosti.

Přehled stanovení nejistot [2]:

### A. Přístup modelováním.

Přístup pro vyhodnocení nejistoty modelováním je popsán v 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  $s_r$ ), reprodukovatelnosti (směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_R$ ) a pravdivosti metody (měřenou jako vychýlení vzhledem k známé referenční hodnotě).

### D. Přístup s použitím údajů ze zkoušení způsobilosti.

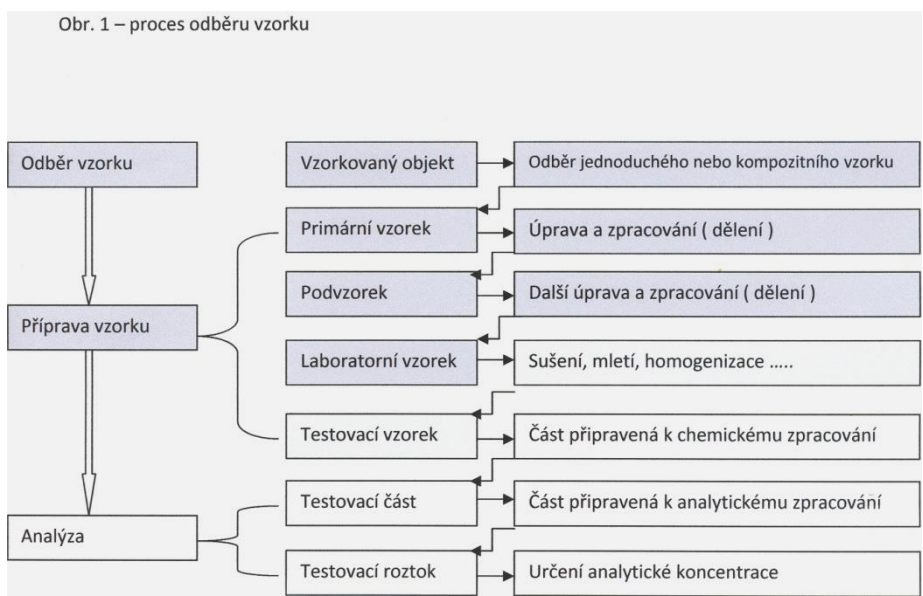
Zkoušení způsobilosti (PT) – externí prokazování kvality (EQA), je určeno k pravidelné kontrole celkové výkonnosti laboratoře. Výsledky laboratoře získané účastí ve zkoušení způsobilosti se mohou tedy použít pro kontrolu vyhodnocené nejistoty měření, protože tato nejistota by měla být kompatibilní s 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. Výjimečně byly stanoveny výše uvedenými způsoby, často je však využíváno tzv. kvalifikovaného odhadu nejistoty měření. Příspěvek nejistoty odběru vzorku není v celkové nejistotě zahrnut. Problematicke 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"> <li>- <b>HETEROGENITA</b> (nehomogenita)</li> <li>- efekt strategie odběru vzorku</li> <li>- vliv vzorkovaného množství</li> <li>- fyzikální vlastnosti vzorku ( pevný, kapalný, plynný )</li> <li>- vliv teploty a tlaku</li> <li>- sorpce, rozdělovací koeficienty ve vzorkovaném systému</li> <li>- přeprava a skladování vzorku</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- homogenizace a výběr vzorku ke zpracování</li> <li>- sušení</li> <li>- mletí</li> <li>- rozpouštění</li> <li>- extrakce</li> <li>- kontaminace</li> <li>- derivatizace</li> <li>- chyba ředění</li> <li>- zakoncentrování</li> <li>- speciální 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.

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

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

kde

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

Pro odběr jednoho vzorku platí

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

kde  $\sigma$  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, 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 [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  $s_{\text{měření}}$ , 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  $U'$

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

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,  $u(R_w)$  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  $\zeta$  a čísla  $E_n$  dle následujících rovnic:

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

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

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

**Tabulka 2: Empirické metody určení nejistoty odběru**

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

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 7 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 sedimentu PT/CHA/1/2011 – speciální organická analýza v sedimentu, PT/CHA/7/2011 – speciální anorganická analýza v sedimentu, PT/S/SE/1/2012 – Vzorkování sedimentu. V prvních dvou PT laboratoře obdržely ideální zhomogenizovaný vzorek vysušeného sedimentu, nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Oproti tomu PT/S/SE/1/2012, kde laboratoře provádějí odběr, zpracování vzorku, jeho homogenizaci, sušení, extrakci či jiné separační techniky je v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku. Celková nejistota je ovlivněna jak příspěvkem nejistoty odběru, tak nejistotou zpracování vzorku a analytického měření. Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky jsou odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku). V uvedeném PT byl proveden i odběr kontrolního vzorku reálného sedimentu – vzorek odebrala jedna odběrová skupina, na lokalitě byl zhomogenizován a rozdělen jednotlivým účastníkům pro stanovení obsahu kovů.

### 3. Dosažené výsledky

Vzorky pro PT/CHA/1/2011 byly distribuovány 22. 2. 2011 celkem 37 účastníkům, vzorky PT/CHA/7/2011 byly distribuovány celkem 20 účastníkům 12. 9. 2011.

Odběr vzorků sedimentů (PT/S/SE/1/2012) se v letošním roce uskutečnil 24. – 25. září v obci Slaviboř na horním toku Moravské Dyje za účasti 11 odběrových skupin.

Fotodokumentace z odběru vzorků sedimentů je uvedena v příloze č. 3.

Zájemci o uvedená mezilaboratorní porovnávání se přihlašují k této akci na základě zveřejněné přihlášky na internetových stránkách [www.cslab.cz](http://www.cslab.cz).

Účastníci PT obdrží vždy informace k porovnávání, protokol k zaznamenání výsledků analýz a sami si odebírají vzorky sedimentu, provedou analýzy a zasílají výsledky v uvedeném termínu na adresu CSlab spol. s r.o.. CSlab zpracuje a vyhodnotí došlé výsledky dle standardních postupů akreditovaného organizátora PT. Celkové výsledky a informace o porovnávání jsou uváděny vždy v závěrečných zprávách. Součástí odběru je i školení vzorkařů a posouzení odběrové dokumentace, plánu vzorkování a provedení techniky odběru jednotlivých skupin.

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 garantem byl RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D. (CSlab spol. s r.o.), koordinátorem byla Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol. s r.o.).

### Mezilaboratorní porovnání

Zkoušky v mezilaboratorním porovnávání jsou navrženy tak, aby výsledky 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. Výsledky mezilaboratorního porovnání PT/S/SE/1/2012 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> .

Tento postup byl záměrně použit stejně jako v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2011 – vzorkování čistírenských kalů. Pokud je na čistíreně odpadních vod odkalovací nádrž s dostatečnou kapacitou a v posledním období nedojde k havarijnímu stavu v kanalizaci, měly by být odebrané vzorky dostatečně homogenní. Tím lze naměřené hodnoty dosadit do výpočtu parametrů mocninné regrese pro stanovení nejistoty na limitní hodnotě dané legislativou a s výhodou použít vyšší hodnoty obsahu kontaminantů v čistírenských kálech odpovídající limitním hodnotám pro sedimenty. Základním problémem v systému voda-sediment jsou jednak nižší koncentrace či koncentrace pod mezí detekce stanovovaných analytů – zejména PCB, BTEX, TCE, PCE, uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>. Pro výpočty uvedených parametrů je nutné využít data z archivu zhotovitele, která naopak často popisují vnitrolaboratorní experiment či dvoustranné porovnání.

Příklady výpočtů nejistoty na limitní hodnotě z kombinace dat čistírenských kalů a sedimentů dokumentuje příloha č 4.

## **Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání**

Pro vyhodnocení výsledků analýz byly použity programy zkoušení způsobilosti PT/CHA/1/2011, PT/CHA/7/2011, PT/S/SE/1/2012, PT/S/O/1/20XX, PT/S/O/2/20XX (kde XX – 06 – 12) a data z dlouhodobého monitoringu sedimentu v malých tocích prováděné v regionech České republiky (BTEX, TCE, PCE, PCB, uhlovodíky C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>).

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(R<sub>w</sub>)** je směrodatná odchylka reprodukovatelnosti samotné laboratoře získaná z údajů řízení kvality

**u(bias)** je složka nejistoty, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře, vyjádřené z údajů PT.

**RMS<sub>bias</sub>** je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení

**u(C<sub>ref</sub>)** je průměrná nejistota přiřazených hodnot

Pro hodnocení PT je velmi významný variační koeficient reprodukovatelnosti -  $V_{CR}$ . Výsledky PT přírodních vzorků, jakými jsou i sedimenty, nemají exaktní návaznost na referenční materiály tak, jako vzorky uměle připravené. U odběru sedimentu je velice důležitá předem definovaná hloubka odběru, která vyplývá z účelu vzorkování, vymezení délky toku pro odběr vzorku a použitá strategie vzorkování.

Pro kontrolu reálnosti průměrných nejistot uváděných laboratoří bylo použito rozdílu hodnot variačního koeficientu reprodukovatelnosti ( $V_{CR}$ ) a průměrné hodnoty rozšířené nejistoty uváděné laboratořemi jako informační hodnota.

Veškeré výpočty byly prováděny na souborech primárních dat získaných při organizování PT pro odběry sedimentů a čistírenských kalů. Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o..

Dále je využito vztahu:

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

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 pro reálnost výsledků laboratoře v PT:

Při 6 experimentech je mezilaboratorní směrodatná odchylka  $s_r$  průměrně 9 %

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

n – počet účastníků PT

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

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

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

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:**

Limitní hodnoty pro jednotlivé ukazatele jsou převzaty ze zákona 185/2001 Sb. příloha č. 9

Tabulka 3: Zn

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
80,7	19,3	16,2	10,5	18,6	14,77	11,3

Tabulka 4: Ni

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
18,7	20,6	18,66	8,72	20	17,8	9,11

Tabulka 5: Pb

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
10,4	20,2	17,75	9,65	17,4	14,76	9,22

Tabulka 6: As

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
4,23	22,3	19,88	10,1	22,0	19,39	10,4

Tabulka 7: Cu

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>	U <sub>celková</sub>	U <sub>odběru</sub>	U <sub>analýzy</sub>
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
13,3	19,4	15,91	11,1	18,6	14,77	11,3

Tabulka 8: Hg

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
0,1	19,9	14,98	13,1	18,4	13,77	12,2

Tabulka 9: Cd

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
0,14	20,2	16,81	11,2	20,0	15,53	12,6

Tabulka 10: V

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
30,0	21,9	19,4	10,2	20,8	17,84	10,7

Tabulka 11: Co

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
8,64	18,8	16,09	9,72	18,6	14,62	11,5

Tabulka 12: Ba

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
139	19,3	16,06	10,7	18,3	14,77	10,8

Tabulka 13: Be

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy	U' celková	U' odběru	U' analýzy
	reálné vzorky			kontrolní vzorek <sup>3)</sup>		
0,65	20,0	15,28	12,9	20,1	15,24	13,1

Tabulka 14: AOX

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy
	reálné vzorky		
20,2	18,4	14,82	10,9

Tabulka 15: uhlovodíky C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub><sup>2)</sup>

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy
	reálné vzorky		
280	30	23,85	18,2

Tabulka 16: trichlorethylen<sup>2)</sup>

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy
	reálné vzorky		
0,0106	32,4	23,69	22,1

Tabulka 17: tetrachlorethylen<sup>2)</sup>

koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy
	reálné vzorky		
0,0132	26,7	19,2	18,6

Tabulka 18: BTEX<sup>2)</sup>

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy
		reálné vzorky		
benzen	0,0100	45,4	29,86	34,2
toluen	0,0218	32,4	15,41	28,5
Etylbenzen	0,0132	38,9	23,23	31,2
Σ xyleneů	0,0330	28,2	6,24	27,5

Tabulka 18: PAU

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U' celková	U' odběru	U' analýzy
		reálné vzorky		
antracen	0,030	25,7	19,95	16,2
benzo(a)antracen	0,187	23,7	18,43	14,9
benzo(a)pyren	0,158	25,3	20,22	15,2
benzo(b)fluoranthren	0,122	24,5	16,51	18,1
benzo(g,h,i)perylene	0,108	27,4	22,99	14,9
benzo(k)fluoranthren	0,082	23,1	13,28	18,9
fluoranthren	0,380	23,3	18,55	14,1
fenanthren	0,137	24,1	18,2	15,8
chrysen	0,159	24,4	16,58	17,9
indeno(1,2,3-cd)pyren	0,098	26,2	20,10	16,8
naftalen	0,097	25,4	15,4	20,2
pyren	0,404	26,4	19,94	17,3



Tabulka 19: PCB<sup>2)</sup>

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg <sup>-1</sup>	U <sup>´</sup> celková	U <sup>´</sup> odběru	U <sup>´</sup> analýzy
		reálné vzorky		
PCB 28	0,0238	28,2	23,08	16,2
PCB 52	0,0132	31,9	25,01	19,8
PCB 101	0,0158	24,2	15,11	18,9
PCB 118	0,0078	30,0	20,82	21,6
PCB 138	0,0439	18,4	12,06	13,9
PCB 152	0,0458	20,1	16,05	12,1
PCB 180	0,0444	16,4	10,96	12,2

Tabulka 20: Celková nejistota pro limitní hodnoty – vypočteno pomocí mocninné regrese kombinací souborů naměřených dat (MS Excel)

(ukazatel)	Limitní hodnota dle přílohy č. 9 zákona 185/2001 Sb. mg.kg <sup>-1</sup> sušiny	U <sup>´</sup> celková	R – hodnota spolehlivosti
Zn	600	13,2	0,9782
Ni	80	12,7	0,9891
Pb	100	14,0	0,9822
As	30	18,9	0,9526
Cu	100	15,0	0,9867
Hg	0,8	19,1	0,9672
Cd	2,5	13,9	0,9723
V	180	14,1	0,9831
Co	30	13,2	0,9876
Ba	600	16,2	0,9622
Be	5	15,7	0,9538
AOX	30	16,4	0,9702
uhlovodíky C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	300	18,2	0,9934
trichlorethylen	0,05	22,4	0,9478
tetrachlorethylen	0,05	16,9	0,9632
BTEX <sup>1)</sup>	0,4	21,4	0,9412
PAU <sup>1)</sup>	6	17,3	0,9699
PCB <sup>1)</sup>	0,2	17,2	0,9787

Vysvětlivky:

- 1) – sumární hodnoty stanoveny na základě dílčích příspěvků jednotlivých ukazatelů
- 2) – PT vnitrolaboratorní experiment
- 3) – vzorek odebrán stejnou technikou, zhomogenizován a rozdělen mezi laboratoře

#### 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 bylo použito výsledků celkově 14 PT – odběry vzorků kalů, 2 PT pro analýzy sedimentů (PT/CHA/1/2011 a PT/CHA/7/2011) a jednoho PT pro odběry vzorků sedimentů (PT/S/SE/1/2012).

Hodnoty získané z vyhodnocení výsledků PT pomocí  $V_{CR}$  jsou vyšší, než hodnoty uváděné jednotlivými účastníky PT. Tento fakt je velice významný pro případnou tvorbu maximálních legislativních hodnot nejistot. Z pohledu laboratoří je vhodné nejistotu stanovovat tak, aby byla dostatečně robustní pro celý koncentrační interval stanovovaných analytů. Nejistota měření je koncentračně závislý parametr. Z hlediska legislativy jsou nejvýznamnější nejistoty stanovení na koncentrační úrovni limitní hodnoty. Z důvodů ekonomické náročnosti a pokrytí pouze vnitrolaboratorním experimentem není vhodné v laboratořích stanovovat nejistoty pro více koncentračních úrovní. Z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci zkoušení způsobilosti laboratoří.

Zjištění:

- celková rozšířená nejistota uváděná akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro dodaný zhomogenizovaný vzorek a pro vzorek, který odebrala, a zhomogenizovala vybraná odběrová skupina. Laboratoře provádějící analýzy tohoto vzorku tedy obecně neuvažují nejistoty odběru vzorků
- pro provedení vzorkování je velmi důležitý plán vzorkování, který zahrnuje účel, pro jaký je vzorkování prováděno. Kontrolní vzorek neodebírala vybraná skupina Povodí Moravy s.p. způsobem, který běžně používá, ale dle zadání organizátora PT. Proto se získané hodnoty nejistot kontrolního vzorku neliší výrazně od průměru laboratoří přesto, že uvedená skupina u odběru prováděného vlastním způsobem se v některých stanovovaných analytech odlišovala
- nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá
- nejistota na limitních hodnotách stanovovaných parametrů je nižší než nejistota uváděná laboratoří

Jako hlavní přínos vyhodnocení nejistot pomocí PT lze uvádět:

- robustnost souboru dat – různé techniky odběru, různé analytické techniky pro stanovení analytů
- zpracování velkých souborů dat získaných za více období
- nejistoty vypočítané využitím dat z delšího časového období se více blíží reálným hodnotám nejistot
- laboratoře podceňují nehomogenitu vzorků při odběru, výsledná reálná nejistota zahrnující odběr i stanovení je pro nízké koncentrace po zahrnutí obou složek výrazně vyšší než odpovídá nejistotě uváděné laboratořemi
- nejistoty laboratoří pro čistírenský kal i sediment jsou stejné přesto, že obvyklé koncentrace stanovovaných analytů jsou v sedimentu výrazně nižší – zde je dominantní ovlivnění rozdělovacím koeficientem soustavy sediment/voda
- předložená data jsou významným zdrojem informací pro tvorbu legislativních limitů - výpočet nejistoty pro limitní hodnoty
- 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 24. 11. 2012

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](http://WWW.EUROLAB.ORG)).
6. NORDTEST TECHNICAL REPORT 537: HANDBOOK FOR CALCULATION OF MEASUREMENT UNCERTAINTY IN ENVIRONMENTAL LABORATORIES NORDTEST 2003

# Přílohy



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 kritérií 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 kritéria 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.

Obr. 1 – místo odběru sedimentu – Slaviboř – Horní tok Moravské dyje



Obr. 2 – vyznačení místa odběru



Obr. 3 – posouzení techniky odběru



Obr. 4 – homogenizace odebraného vzorku





Obr. 5 – určení cíle vzorkování a techniky společného odběru



Obr. 6 – společný odběr



## Validace software pro výpočet nejistot odběru a analýzy

( makra programu Microsoft Excel 2007 )

Vstupní data: viz [1] strana 36

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

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

Plot 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	Sample 1 = S1		Sample 2 = S2		Mean, S1 $\bar{x}_{i1}$ $\bar{x}_{i1} = \frac{x_{i11} + x_{i12}}{2}$	Mean, S2 $\bar{x}_{i2}$ $\bar{x}_{i2} = \frac{x_{i21} + x_{i22}}{2}$	Squares of differences - within groupes (of S1) $2 * (D_{i1(\bar{x})})^2$	Squares of differences - within groupes (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 groupes (of ST) $(D_{i(\bar{x})})^2$
Target: ST <sub>i</sub>	x <sub>i11</sub>	x <sub>i12</sub>	x <sub>i21</sub>	x <sub>i22</sub>						
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	24	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<sub>i</sub>  
The difference:  $D_{i1(\bar{x})} = |x_{i11} - \bar{x}_{i1}| = |x_{i12} - \bar{x}_{i1}|$

Comments: For S2<sub>i</sub>  
The difference:  $D_{i2(\bar{x})} = |x_{i21} - \bar{x}_{i2}| = |x_{i22} - \bar{x}_{i2}|$

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

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

**Calculation of analytical uncertainty**

Sum of Squares SS-Error (SS <sub>Anal</sub> ):	13,31
Degree of freedom df <sub>Anal</sub> :	20
Variance analyses V <sub>Anal</sub> :	0,6655
Standard deviation SD <sub>Anal</sub> :	0,8158
Relativ std. Deviation RSD <sub>Anal</sub> (%)	3,69

**Calculation of sampling uncertainty**

Sum of Squares sampling SS <sub>Samp</sub> :	21,805
Degree of freedom df <sub>Samp</sub> :	10
Variance sampling V <sub>Samp</sub> :	0,7575
Standard deviation (If V <sub>Samp</sub> < 0, see expl. under) SD <sub>Samp</sub> :	0,8703
Relativ std. Deviation RSD <sub>Samp</sub> (%)	3,94

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

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

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

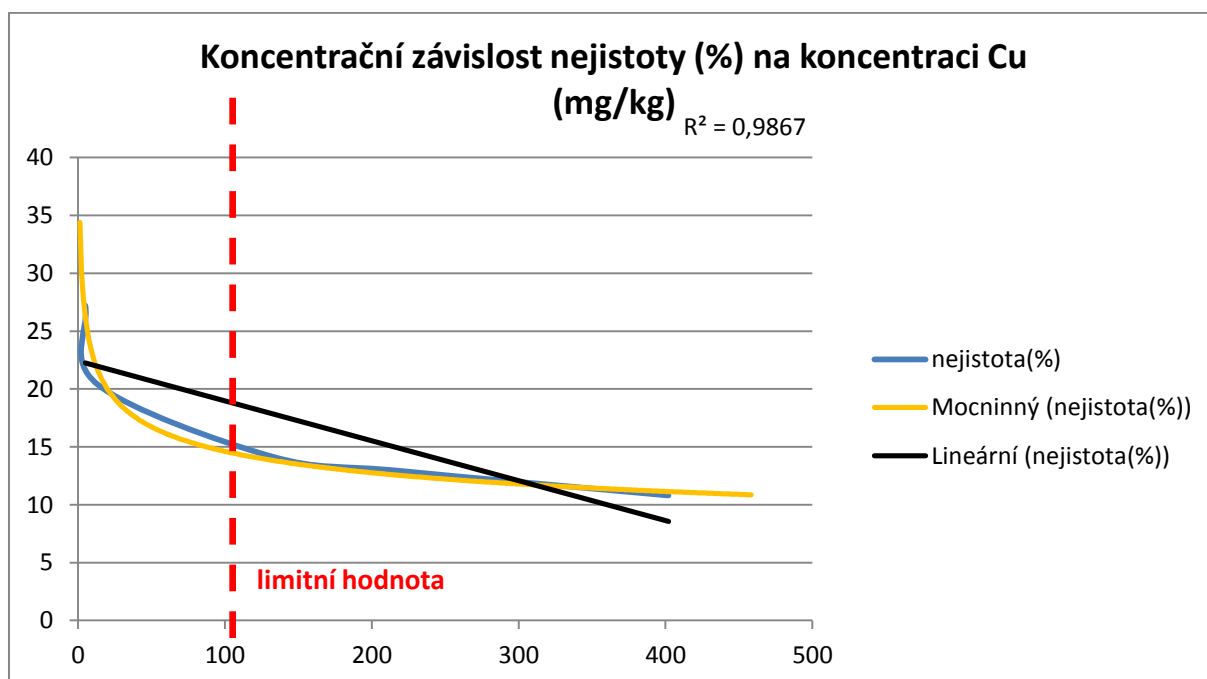
$$SS_{Samp} = \sum_{i=1}^{N_T} [k_i * (x_{i1} - \bar{x}_{i1})^2 + k_i * (x_{i2} - \bar{x}_{i2})^2] = 4 * \sum_{i=1}^{N_T} (D_{i(\bar{x})})^2$$

$V_{Samp} = \frac{SS_{Samp}}{df_{Samp}}$   
 $df_{Samp} = i * j - N_T = (N_T * n - N_T)$   
 N<sub>T</sub> = i = number of sample targets  
 n = j = number of samples collected of each sample target

SD<sub>Samp</sub> =  $\sqrt{V_{Samp}}$  If V<sub>Samp</sub> < 0, SD<sub>Samp</sub> is conventionally set to zero

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

Výpočet nejistoty pro limitní hodnotu uvedenou v příloze 9 zákona 185/2001 Sb. v platném znění



Nejistota pro limitní hodnotu vypočítaná z rovnice – 14,9 %

Nejistota pro limitní hodnotu vypočítaná z experimentu – 15,0 %

Získané výsledky prokazují dostatečnou shodu a umožňují provádět aproximaci nejistoty pro limitní hodnotu na základě hodnot naměřených na nižší koncentrační úrovni, případně kombinací dat PRM VIII/7/2011 a VIII/7/2012.

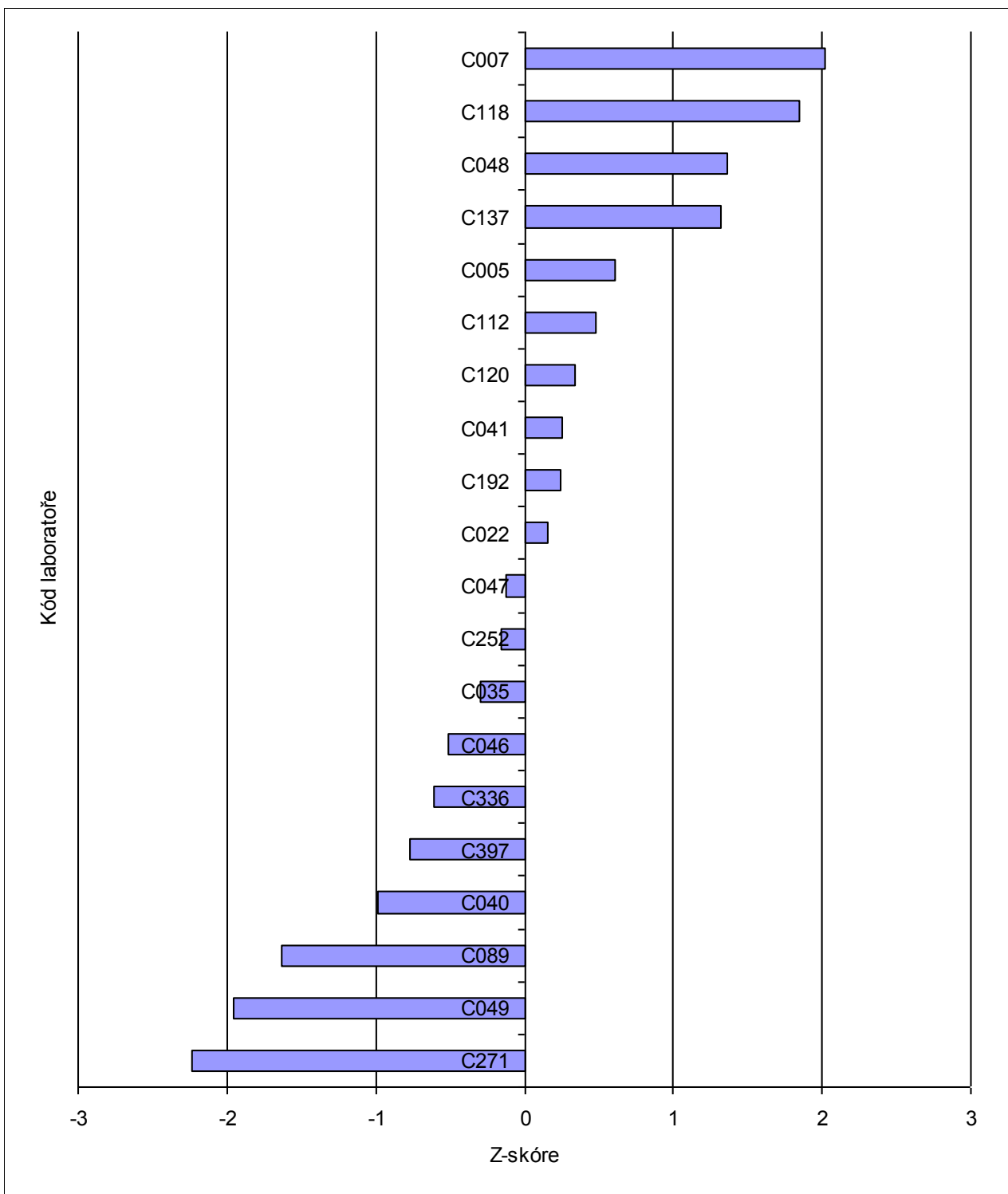
Tabulka 1: Výsledky ukazatelů v PT/CHA/1/2011

Ukazatel		Průměr*	Robustní* průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka*					Robustní** odchylka	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
					opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]				
NEL IČ	[mg/kg]	779	770	770	35	4,5	82	89	11,4	73	578	963	±25
Uhlovodíky C10 - C40	[mg/kg]	742	743	743	38	5,1	118	124	16,7	134	557	929	±25
Anthracen	[mg/kg]	0,319	0,269	0,269	0,024	7,5	0,170	0,172	53,9	0,078	0,135	0,404	±50
Benzo[a]anthracen	[mg/kg]	1,534	1,526	1,526	0,067	4,4	0,334	0,341	22,2	0,322	0,916	2,136	±40
Benzo[a]pyren	[mg/kg]	1,426	1,402	1,402	0,068	4,8	0,186	0,198	13,9	0,163	0,841	1,963	±40
Benzo[b]fluoranthen	[mg/kg]	1,521	1,555	1,555	0,076	5,0	0,168	0,185	12,2	0,16	0,933	2,177	±40
Benzo[g,h,i]perylene	[mg/kg]	0,974	0,981	0,981	0,070	7,2	0,223	0,234	24,0	0,203	0,589	1,373	±40
Benzo[k]fluoranthen	[mg/kg]	0,822	0,797	0,797	0,046	5,6	0,209	0,214	26,0	0,172	0,478	1,116	±40
Fluoranthen	[mg/kg]	3,861	3,834	3,834	0,120	3,1	0,602	0,614	15,9	0,55	2,300	5,368	±40
Fenanthren	[mg/kg]	1,414	1,426	1,426	0,114	8,1	0,322	0,342	24,2	0,357	0,856	1,996	±40
Chrysen	[mg/kg]	1,448	1,423	1,423	0,095	6,6	0,358	0,370	25,6	0,352	0,854	1,992	±40
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	[mg/kg]	1,048	1,057	1,057	0,067	6,4	0,259	0,268	25,6	0,185	0,634	1,480	±40
Naftalen	[mg/kg]	0,237	0,206	0,206	0,067	28,3	0,196	0,207	87,3	0,136	0,062	0,350	±70
Pyren	[mg/kg]	3,087	2,902	2,902	0,125	4,0	0,739	0,749	24,3	0,37	1,741	4,063	±40
PCB, kongener 28	[mg/kg]	0,775	0,797	0,797	0,053	6,8	0,216	0,223	28,8	0,266	0,478	1,116	±40
PCB, kongener 52	[mg/kg]	0,739	0,772	0,772	0,038	5,1	0,236	0,239	32,3	0,309	0,463	1,081	±40
PCB, kongener 101	[mg/kg]	0,796	0,796	0,796	0,034	4,3	0,246	0,248	31,2	0,28	0,478	1,114	±40
PCB, kongener 118	[mg/kg]	0,837	0,83	0,830	0,044	5,3	0,253	0,257	30,7	0,237	0,498	1,162	±40
PCB, kongener 138	[mg/kg]	0,828	0,838	0,838	0,051	6,2	0,198	0,204	24,6	0,194	0,503	1,173	±40
PCB, kongener 153	[mg/kg]	0,771	0,784	0,784	0,048	6,2	0,197	0,203	26,3	0,2	0,470	1,098	±40
PCB, kongener 180	[mg/kg]	0,650	0,637	0,637	0,034	5,2	0,187	0,191	29,4	0,145	0,382	0,892	±40
Lindan	[mg/kg]	1,300	1,263	1,263	0,164	12,6	0,328	0,367	28,2	0,308	0,758	1,768	±40
Methoxychlor	[mg/kg]	1,286	1,175	1,175	0,079	6,1	0,613	0,618	48,1	0,443	0,588	1,763	±50
p,p' - DDE	[mg/kg]	1,221	1,166	1,166	0,061	5,0	0,514	0,517	42,3	0,277	0,583	1,749	±50
p,p' - DDT	[mg/kg]	1,100	1,04	1,040	0,103	9,4	0,364	0,379	34,5	0,221	0,520	1,560	±50
AOX	[mg/kg]	91,8	92,8	92,8	2,6	2,8	8,4	8,8	9,6	6,8	74,2	111,4	±20
EOX	[mg/kg]	7,1	7,1	7,1	0,2	2,8	3,0	3,0	42,3	3,3	2,8	11,4	±60

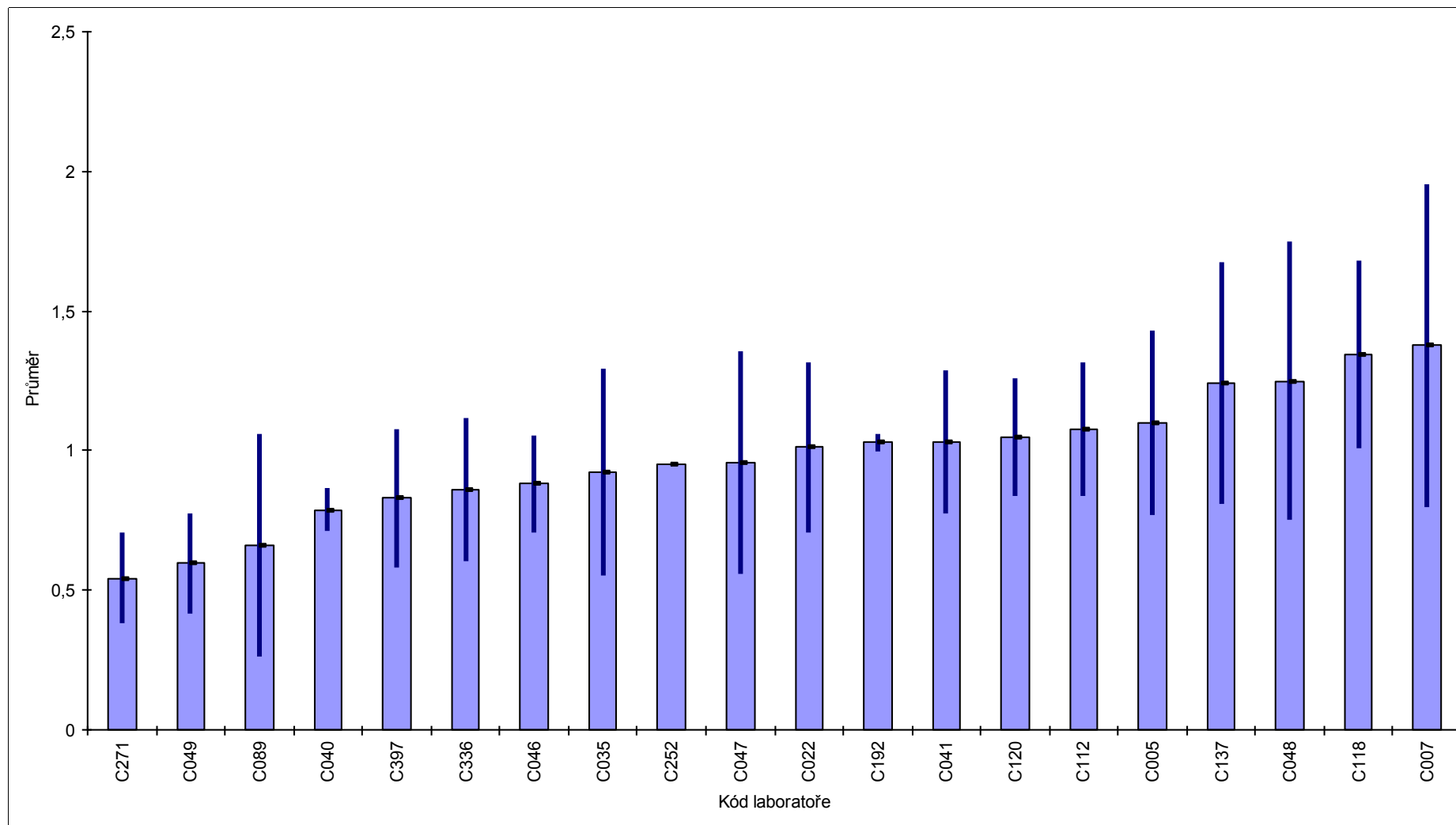
Tabulka 2: Výsledky ukazatelů PT/CHA/7/2011

Ukazatel		Průměr*	Robustní** průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná odchylka*					Robustní** odchylka	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
					opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]				
As	[mg/kg]	9,3	9,3	9,3	0,7	7,5	1,4	1,6	17,2	1,1	5,6	13,0	±40
Ba	[mg/kg]	255	248	248	16	6,3	51	53	20,8	45	174	322	±30
Be	[mg/kg]	1,20	1,18	1,18	0,06	5,0	0,30	0,31	25,8	0,31	0,71	1,65	±40
Cd	[mg/kg]	0,51	0,52	0,52	0,04	7,8	0,14	0,14	27,5	0,13	0,26	0,78	±50
Co	[mg/kg]	8,8	8,9	8,9	0,4	4,5	1,2	1,3	14,8	1	6,2	11,6	±30
Cr celkový	[mg/kg]	422	424	424	16	3,8	73	75	17,8	60	318	530	±25
Cu	[mg/kg]	42,8	42,5	42,5	1,6	3,7	7,4	7,6	17,8	6,4	31,9	53,1	±25
Hg	[mg/kg]	0,107	0,107	0,107	0,004	3,7	0,016	0,016	15,0	0,01	0,075	0,139	±30
Mo	[mg/kg]	1,11	1,07	1,07	0,08	7,2	0,49	0,49	44,1	0,47	0,54	1,61	±50
Ni	[mg/kg]	32,6	31,8	31,8	1,7	5,2	5,0	5,3	16,3	2,8	23,9	39,8	±25
Pb	[mg/kg]	45,8	40,6	-	3,7	8,1	19,0	19,4	42,4	11,3	-	-	-
Sb	[mg/kg]	25,5	25,9	25,9	1,9	7,5	3,3	3,8	14,9	4	19,4	32,4	±25
Sn	[mg/kg]	51,9	54,4	54,4	2,0	3,9	11,8	11,9	22,9	9,6	32,6	76,2	±40
V	[mg/kg]	203,7	196	196,0	12,2	6,0	33,6	35,7	17,5	22,8	147,0	245,0	±25
Zn	[mg/kg]	130	130	130	6	4,6	12	13	10,0	12	111	150	±15

Označení PT:	PT/CHA/1/2011 (PT22)	
Ukazatel:	Benzo[g,h,i]perylene [mg/kg]	
Počet laboratoří, které dodaly výsledky:	20	
Minimum a maximum naměřených hodnot:	0,542 - 1,377	mg/kg
Minimum a maximum pro udělení Osvědčení:	0,589 - 1,373	mg/kg
Průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků:	0,974	mg/kg
Vztažná hodnota:	0,981	mg/kg



Označení PT:	PT/CHA/1/2011 (PT22)	
Ukazatel:	Benzo[g,h,i]perlyen [mg/kg]	
Počet laboratoří, které dodaly výsledky:	20	
Minimum a maximum naměřených hodnot:	0,542 - 1,377	mg/kg
Minimum a maximum pro udělení Osvědčení:	0,589 - 1,373	mg/kg
Průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsle	0,974	mg/kg
Vztažná hodnota:	0,981	mg/kg





**Testování homogenity PCB - suma 6 kongenerů (mg/kg) - příklad**

sample number i	test portion 1	test portion 2	sample average $x_{i..}$	between- test portion $w_i$
1	0,403	0,365	0,384	0,038
2	0,374	0,387	0,381	0,013
3	0,393	0,403	0,398	0,010
4	0,455	0,396	0,426	0,059
5	0,381	0,399	0,390	0,018
6	0,366	0,383	0,375	0,017
7	0,407	0,410	0,409	0,003
8	0,380	0,416	0,398	0,036
9	0,406	0,410	0,408	0,004
10	0,424	0,411	0,418	0,013

B.8 za sumou

0,00007  
0,00001  
0,00001  
0,00017  
0,00002  
0,00001  
0,00000  
0,00006  
0,00000  
0,00001

general average ( $x_{..}$ )	0,398
standard deviation of sample averages ( $s_x$ )	0,017
within-sample standard deviation ( $s_w$ )	0,019
between-samples standard deviation ( $s_s$ )	0,010

suma 0,00036

RSD (%) 4,2

přijatá referenční hodnota (PRH)	0,398			
<b>10 % z PRH</b>	<b>0,040</b>	<b>0,3.sigma</b>	<b>0,012</b>	<b><math>s_s &lt; 0,3.sigma</math></b>
20 % z PRH	0,080	0,3.sigma	0,024	$s_s < 0,3.sigma$

**Testování stability PCB - suma 6 kongenerů (mg/kg) - v kalu - 2010**

sample number i	test portion 1	test portion 2	sample average $y_{i..}$	between- test portion $w_i$
1	0,403	0,407	0,405	0,004
2	0,397	0,404	0,401	0,007
3	0,390	0,390	0,390	0,000

general average ( $\bar{y}_{...}$ )	0,399
standard deviation of sample averages ( $s_{\bar{y}}$ )	0,008

abs ( $x_{...} - \bar{y}_{...}$ )	0,000	<	0,3.sigma	0,012
		stabilita potvrzena		