

Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2013

Zpráva pro závěrečnou oponenturu


Číslo úkolu: VIII/7/13

Název úkolu: Nejistoty odběru a stanovení nejistot vybraných ukazatelů v odpadech


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 2013

Rozdělovník: 2x ÚNMZ

1x CSlab spol. s r.o.

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

- Ing. Jan Tichý

Obsah

1. Úvod	3
2. Popis řešeného úkolu	4
3. Strategie vzorkování/odběrů vzorků odpadů	10
4. Provedení experimentu	15
5. Dosažené výsledky	15
6. Čerpané náklady na úkol	24
7. Závěr	24
8. Seznam literatury	26

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 - Výsledky PT/CHA/6/2013 - tabulková část

Příloha 6 - Výsledky PT/S/Od/1/2013 - grafická část pro parametr TOC

Seznam použitých zkratk:

PT	posuzování způsobilosti
RM	referenční materiál
PCB	polychlorované bifenyly
BTEX	benzen, toluen, etylbenzen, xyleny
PAH	polyaromatické uhlovodíky
DOC	rozpuštěný organický uhlík
EOX	extrahovatelný organický halogen (chlorované alifatické uhlovodíky)
TOC	celkový organický uhlík

1. ÚVOD

Nejistota vzorkování se v posledním období dostala do popředí zájmu zkušebních laboratoří – důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů a částečně i požadavků legislativy. V legislativě potravin či odpadních vod je již využítí nejistot 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 a nerespektují vliv koncentrační úrovně zájmového analytu. Validační studie by pro každou laboratoř znamenala značné finanční i časové náklady a zahrnovala by pouze vnitrolaboratorní experiment. Nemale 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 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 úkolu bude řešena problematika odpadů v souladu s vyhláškou č. 294/2005 Sb. Ministerstva životního prostředí o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. V souladu s přílohami vyhlášky je úkol zaměřen na následující ukazatele:

- **sušina odpadu:** arzen, kadmium, chrom celkový, rtuť, nikl, olovo, vanad, polyaromatické uhlovodíky (PAU), extrahovatelné organicky vázané halogeny (EOX), uhlovodíky C₁₀ – C₄₀, polychlorované bifenylly (PCB), celkový organický uhlík (TOC), BTEX (suma benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenu).

- **vodný výluh odpadu:** rozpuštěný organický uhlík (DOC), fenolový index, chloridy, fluoridy, sírany, arsen, baryum, kadmium, chrom celkový, měď, rtuť, nikl, olovo, antimon, selen, zinek, molybden, rozpuštěné látky a pH.

Výsledky úkolu bude možné využít:

1. při tvorbě právních předpisů jako nejistot maximálních při hodnocení limitů pro nakládání s odpady
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 citované vyhlášky

Při řešení jsme vycházeli z materiálů EU a národních materiálů uvedených v seznamu literatury [1] – [12].

2. Popis řešení úkolu

Pojem nejistota měření a základní principy definují dokumenty GUM [4], [10], [11] a [12], které se opírají o platnou teorii a poskytují 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 [4] a dále v dokumentech [10], [11] a [12].

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.

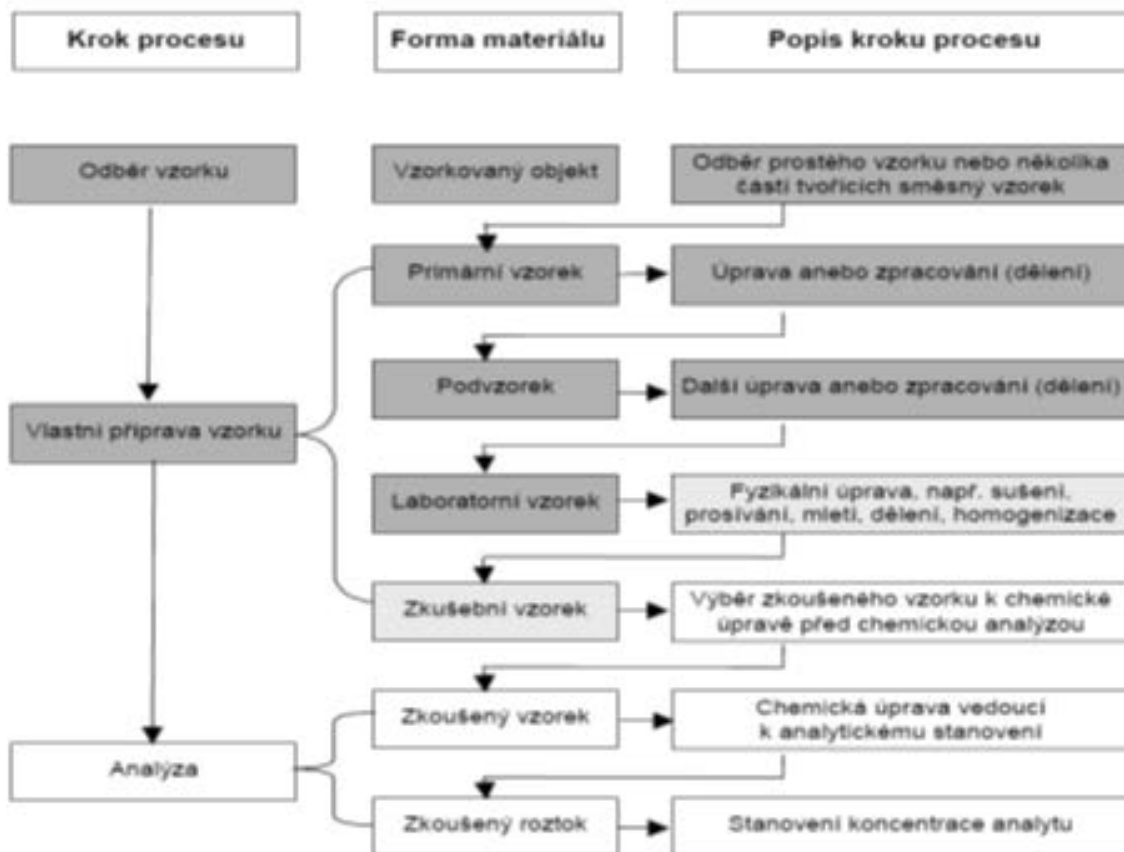
Tento přístup může být také použit pro vyhodnocení nejistoty. Například, pokud je v

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).

Obr. 1 – Proces odběru vzorku



Tabulka 1: Možné zdroje nejistoty odběru/přípravy vzorku

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

Příspěvek nejistoty vzorkování se skládá:

- a) z příspěvku, který souvisí s heterogenitou vzorkovaného objektu (v čase nebo místě)
- b) z příspěvku, který se vztahuje k vlastnímu odběru, tj. k vyjmutí vzorku ze vzorkovaného objektu (vliv vzorkovaného množství, fyzikální vlastnosti vzorku, vliv teploty, tlaku, sorpce, rozdělovací koeficienty ve vzorkovacím systému)
- c) z příspěvku, který v sobě zahrnuje zpracování vzorků, homogenizace, dělení, ukládání do vzorkovnic, konzervace, skladování a přepravu do laboratoře.

Předpokládejme, že x je naměřená hodnota koncentrace analytu, X je „správná“ hodnota koncentrace analytu reprezentující vzorkovaný objekt, $\varepsilon_{\text{odběru}}$ 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 σ je směrodatná odchylka experimentálně stanovených hodnot.

Pro další výpočty použijeme výběrovou směrodatnou odchylku s

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

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

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

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 výchytku reprodukovatelnosti laboratoře kombinovanou s metodou odhadů vychýlení podle údajů z PT.

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

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 ζ a čísla E_n dle následujících rovnic:

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

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

kde 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

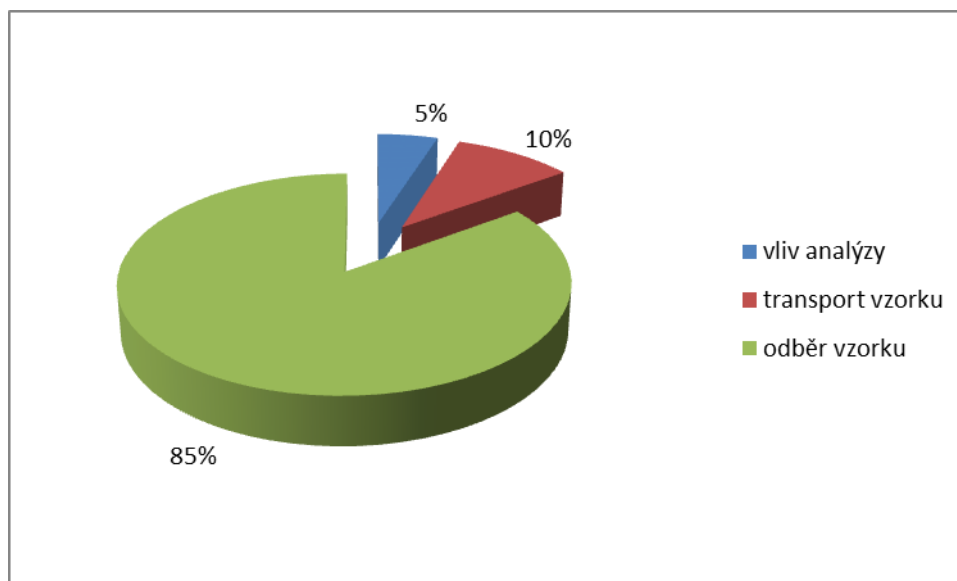
Metoda	Popis metody	Odběr	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Preciznost odběru	Vychýlení odběru	Preciznost měření	Vychýlení měření
1	duplikátní vzorky	jednoduchý vzorek	stejná	ano	ne	ano	ne ¹
2	různé techniky odběru	směsný vzorek	různá	z technik odběru		ano	ne ¹
3	odběr dvou a více skupin	více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

Obr. 2 – předpokládaný podíl příspěvků jednotlivých nejistot k celkové nejistotě (rešerše dostupných zdrojů + internet)



Z obr. 2 vyplývá značný vliv odběru vzorku, o to významnější u takové matrice, jakými jsou odpady. Proto v další části se budeme věnovat teorii vzorkování/odběrů vzorků.

3. Strategie vzorkování/odběrů vzorků odpadů

Terminologie vzorkování.

VZORKOVÁNÍ S ÚSUDKEM - Používá se tam, kde nelze odebrat z celého souboru reprezentativní vzorek např. z důvodu omezené dostupnosti zdrojů, tj. času nebo financí, případně je požadován odběr konkrétní části vzorkovaného souboru anebo odběr z určitého bodu vzorkovaného souboru. Při použití vzorkování s úsudkem volíme postupy, které umožňují získat požadovaný typ vzorku (např. vzorek z povrchu), aniž by musel být odebrán reprezentativní vzorek pro celý vzorkovaný soubor.

REPREZENTATIVNÍ VZOREK - Vzorek získaný na základě plánu vzorkování, u kterého se očekává, že způsobem odpovídajícím požadavkům cíle vzorkování reprezentuje sledované vlastnosti základního souboru.

DÍLČÍ VZOREK - Samostatná část vzorku získaná vzorkovacím zařízením jedním odběrem a použitá jako část směsného vzorku.

PODVZOREK (PODÍL VZORKU) - Část vzorku vyjmutá ze vzorku odebraného ze vzorkovaného souboru.

PRIMÁRNÍ VZOREK - Vzorek získaný odběrem jednoho vzorku nebo více dílčích vzorků nebo jednotek odebraných na začátku měření ze základního souboru.

SMĚSNÝ VZOREK (TAKÉ PRŮMĚRNÝ NEBO SLOŽENÝ) - Dva nebo více dílčích vzorků smíšených dohromady v příslušných poměrech, buď postupně (odděleně) nebo kontinuálně, které mohou poskytnout průměrnou hodnotu sledované vlastnosti.

VELIKOST VZORKU - Počet položek nebo množství materiálu tvořících vzorek.

LABORATORNÍ VZOREK - Vzorek připravený k odeslání do laboratoře, určený k vyšetření nebo zkoušce.

ZKUŠEBNÍ VZOREK - Vzorek, připravený z laboratorního vzorku, ze kterého se připravují zkoušené vzorky.

ZKOUŠENÝ VZOREK - Příslušné množství materiálu pro měření koncentrace nebo jiných sledovaných vlastností, odebrané ze zkušebního vzorku (navážka)

Schémata vzorkování:

AUTORITATIVNÍ VZORKOVÁNÍ (s úsudkem) – volba místa odběru je závislá na subjektivním názoru osoby provádějící nebo řídící odběr, spolehlivost vzorkování závisí na schopnosti dané osoby vyhodnotit známé údaje a zajistit reprezentativnost odběru.

- **Tendenční vzorkování** – cílený výběr vzorků pro určení minimálních a maximálních hodnot sledovaného ukazatele (problematické nebo čisté podíly...)
- **Namátkové vzorkování** – přejímka materiálu, všechna místa odběru jsou rovnocenná

PRAVDĚPODOBNOSTNÍ VZORKOVÁNÍ – všechna místa odběru mohou být vybrána se stejnou pravděpodobností

- případy, kdy máme potvrdit s definovanou nejistotou určitou hypotézu – např. rozhodování o investicích, splnění legislativních požadavků...
- **Prosté náhodné vzorkování** - Odebrání n položek z velkého základního souboru takovým způsobem, že všechny možné kombinace z n položek mají stejnou pravděpodobnost, že budou zahrnuty do výběru. Předpoklad, že všechna místa vzorkovaného celku mají stejnou pravděpodobnost být vybrána pro odběr.
- **Stratifikované náhodné vzorkování** – pro vzorkování celků složených z nestejně velkých jednotek, nebo složených z několika různých dávek, jednotek s výraznou směrovou heterogenitou. Celek se rozdělí na oblasti (straty) a z každé oblasti se odeberou dílčí vzorky prostým náhodným vzorkováním.
- **Systematické náhodné vzorkování** – provádí se v pravidelných intervalech časových nebo prostorových, např. vzorky z transportního pásu, pokud hodnota ukazatele kolísá, tak se mění vzorkovací perioda (vyloučení strannosti). Počáteční bod je zvolen náhodně.
- **Vícestupňové (hierarchické) vzorkování** – rychlé ověření rozložení charakteristik rozsáhlých souborů (průzkum znečištění, velký sklad) . V prvním stupni výběr míst odběru dle odborného úsudku nebo výsledků terénních měření, podle výsledků 1. stupně se objekt rozdělí na podsoubory a ve druhém stupni se v každém podsouboru vybere jedno nebo více míst pro vzorkování, to je již prosté náhodné vzorkování
- **Modifikované klastrové vzorkování** - v prvním kroku prosté náhodné vzorkování, tam, kde je ukazatel přítomen, se odebírají další vzorky kvůli prostorovému vymezení. Slouží k hledání méně se vyskytujících parametrů, vymezení míst zvýšených koncentrací.
- **Směsný vzorek** – skládáním a homogenizací dílčích vzorků ve vhodném poměru, jejich odběr dle různých schémat. Udává průměrnou hodnotu sledovaného ukazatele, bez informací o prostorových nebo časových změnách. Snížení nákladů, rozumná nehomogenita, chemická a fyzikální stabilita.

Výpočet potřebného počtu vzorků

(na základě rozptylu naměřených hodnot, rozsahu měřených hodnot a akceptovatelné odchylky od průměru)

$$n = \frac{t^2 s^2}{D^2} \quad [8]$$

t – zvolená kritická hodnota Studentova rozdělení pravděpodobnosti pro dané $f = (n-1)$ stupňů volnosti a hladinu významnosti α

s – rozptyl známý z předchozích měření nebo na základě výpočtu $s^2 = (R/4)^2$, kde R je odhad rozsahu měřených hodnot

D – akceptovatelná odchylka od průměru

Příklad výpočtu: rozmezí koncentrací 5 – 20 mg/l, akceptovatelná chyba $\pm 1,5$ mg/l ($R = 3,75$), hladina významnosti 0,05 (t pro $(n-1) = 10 = 2,23$)

$$n = \frac{2,23^2 * 3,75^2}{1,5^2} = \frac{4,9729 * 14,0625}{2,25} = 31 \quad n = \frac{2,04^2 * 3,75^2}{1,5^2} = 26$$

Shrnutí reálného stavu:

- Příliš vysoký počet vzorků (26) => snížení rozptylu, povolení větší chyby, zvýšení pravděpodobnosti chyby vzorkování
- Obvykle 1 vzorek – rutinní programy, znalost rozložení koncentrace v místě, ekonomické důvody, přípustná vyšší chyba
- Sledování více ukazatelů – minimální počet vzorků vychází z ukazatele, pro nějž vychází nejvyšší počet vzorků
- Způsob odběru i počty vzorků mohou být dány legislativou nebo normou (ovzduší, vody, potraviny...). Vzorkování kalů z hromady: norma ČSN EN ISO 5667-13, počet vzorků, kde V je objem halvy v m^3 , $n = 4 - 30$

$$n_{sp} = \frac{\sqrt{V}}{2} \quad [9]$$

Faktory ovlivňující kvalitu provedení odběru vzorků:

- Volba správného odběrového místa, počtu vzorků
- Vyloučení kontaminace vzorku – materiál vzorkovačů, vzorkovnic, prostředí při přepravě
- Vyloučení změn ve složení vzorku – chlazení, konzervace
- Rychlý transport se sledováním podmínek
- Dekontaminace vzorkovačů po odběru

Vzorkování odpadů:

Velmi složitá problematika, nesčetné množství matic a jejich kombinací s velmi různou zrnitostí. Právě tento parametr má největší vliv na homogenitu odebraného vzorku. Vztah mezi velikostí částic a hmotností vzorku vyjadřuje Demond-Halferdallův vzorec:

$$M_{\text{vzorku}} = \frac{1}{6} \pi \times (D_{95})^3 \times \rho \times g \times \frac{(1-p)}{CV^2 \times p}$$

[10]

D_{95} – maximální velikost částic v cm jako 95% percentil

ρ - hustota materiálu, v g/cm^3

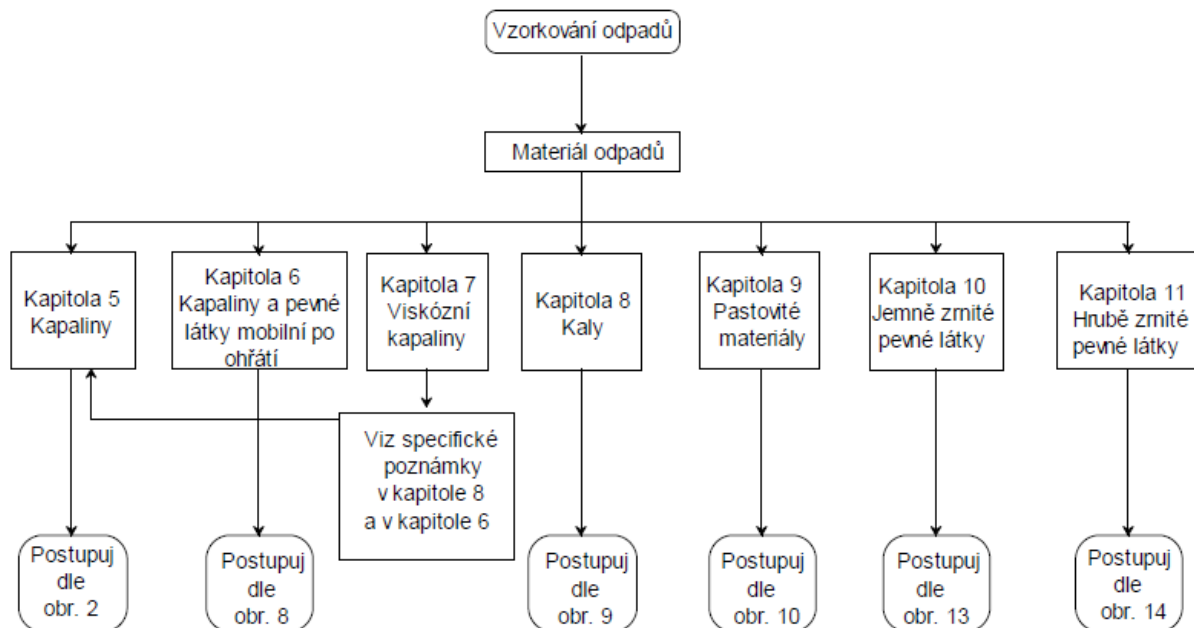
g – korekční faktor vyplývající z distribuce vzorkovaných částic

p - podíl částic s určitou charakteristikou (m/m)

CV - koeficient variability způsobený heterogenitou (různá velikost a tvar částic materiálu)

Uceleně tuto problematiku řeší Metodický pokyn č. 6 odboru odpadů MŽP ke vzorkování odpadů. Věstník MŽP, ročník XVIII, částka 4, duben 2008 [7] – vychází z normy ČSN EN 14899 Charakterizace odpadu — Vzorkování odpadu — Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití.

Obr. 3 – schémata vzorkování podle metodického pokynu MŽP



Tabulka 3 – vliv charakteru vzorkovaného materiálu

Velikost zrna	Charakter materiálu			
	Velmi stejnorodý	Stejnorodý	Nestejnorodý	Velmi nestejnorodý
	reprezentativní množství vzorku			
mm	g	g	g	g
0,100	0,951	1,000	1,0119	1,0122
1,000	60	100	180	320
10,000	3 786	10 000	32 009	101 193

Z tabulky 3 vyplývá, že pro reprezentativní odběr vzorku s velikostí částic 1cm je potřeba odebrat a homogenizovat 101 kg vzorku.

4. Provedení experimentu

Pro porovnání výsledků bylo využito výpočtu z jednotlivých mezilaboratorních porovnávacích měření realizovaných za poslední 10 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 byly využity výsledky PT pro stanovení analytů v PT/CHA/6/2013 – Stanovení chemických vlastností odpadů podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 294/2005 Sb. v platném znění. V PT laboratoře obdržely ideální zhomogenizovaný vzorek vysušeného odpadu, nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Oproti tomu PT/S/Od/1/2013, 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 odpadu – vzorek odebrala jedna odběrová skupina, na lokalitě byl zhomogenizován a rozdělen jednotlivým účastníkům pro stanovení obsahu analytů.

Vzorky pro PT/CHA/6/2013 byly distribuovány 16. 9. 2013 celkem 32 účastníkům.

Odběr vzorků odpadů (PT/S/Od/1/2013) se uskutečnil 10. září 2013 na bioploše ve Slaném – areál DEKONTA a.s. za účasti 11 odběrových skupin.

Fotodokumentace z odběru vzorků odpadů 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.

Pro odběr vzorků odpadů byla zvolena lokalita s vysokým znečištěním ropnými produkty. V současné době je tato kontaminace v odpadech převažující.

Charakterizace odpadu:

Původ odpadu : únik PHM z produktovou ČEPRO-Komořany
Druh odpadu: kat.č. 17 05 03 Zemina a kamení obsahující nebezpečné látky, kategorie N
Množství: 8 098 t

Způsob uložení: odpad uložený na bioploše Slaný

Návoz odpadu: podzim 2012.

Nebezpečné vlastnosti: vysoký obsah ropných látek (více než 1000 mg.kg⁻¹). Jedná se o odpad z jedné lokality, lze tedy očekávat poměrnou homogenitu.



Obr. 4 – lokalita odběru – bioplocha Slaný

V lokalitě byla vybrána plocha přibližně 12 x 8 m o mocnosti 60 cm, která byla dne 9.9.2013 předpřipravena pro odběr. Odběr byl proveden 10. 9. 2013 z profilu 0 – 30cm.

Kontrolní vzorek byl odebrán jednou odběrovou skupinou systematickým náhodným vzorkováním z 96 bodů o celkové hmotnosti 25 kg. Takto odebraný vzorek byl homogenizován v terénu, každá odběrová skupina obdržela kontrolní vzorek.

Účastníci PT obdrží vždy informace k porovnávání, protokol k zaznamenání výsledků analýz a sami si odebírají vzorky odpadu, 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 poskytovatele 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 poskytovatelem 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/Od/1/2013 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 a programu rozvoje metrologie VIII/7/2012 – vzorkování sedimentů. Plocha pro odběr odpadů byla den před odběrem připravena několikanásobným přemístěním a homogenizováním odpadů do požadované vrstvy.

Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání

Pro vyhodnocení výsledků analýz byly použity programy zkoušení způsobilosti PT/CHA/6/20XX (kde XX – 04 – 13) a PT/S/Od/1/2013.

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.

$$U = k * u = k * \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (11)$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS^2 + u(C_{ref})^2} \quad (12)$$

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.

RMS_{bias} je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení

u(C_{ref}) je průměrná nejistota přiřazených hodnot

Pro hodnocení PT je velmi významný variační koeficient reprodukovatelnosti - V_{CR} . Výsledky PT odpadů nemají exaktní návaznost na referenční materiály tak, jako vzorky uměle připravené. U odběru odpadu je velice důležitá předem definovaná strategie odběru, která vyplývá z účelu vzorkování a dále je nutné vhodné vymezení plochy pro odběr i z hlediska bezpečnosti práce.

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 analýzy odpadů. Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o.

Dále je využito vztahu:

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

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.

5. Dosažené výsledky

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky experimentů:

Limitní hodnoty pro jednotlivé ukazatele jsou převzaty z vyhlášky č. 294/2005 Sb. příloha č. 2, tabulka č. 2.1, třída vyluhovatelnosti I a příloha č. 10, tabulka č. 10.1 a příloha č. 4, tabulka č. 4.1

Tabulka 3: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 2.1 vyhlášky 294/2005 Sb. – třída vyluhovatelnosti I

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.l ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 2.1 třída vyluhovatelnosti I	U ^r maximální uváděná laboratořemi	U ^r celková	U ^r odběru	U ^r analýzy
				vypočtené hodnoty		
DOC	17,4	50	48,9	7,49	4,73	5,72
Fenolový index	0,01	0,1	46,7	51,33	50,87	6,83
Chloridy	5,16	80	34,4	15,66	14,02	6,97
Fluoridy	1,42	1	36,1	14,71	12,18	8,24
Sírany	70,7	100	41,8	61,2	61,01	4,81
As	0,038	0,05	28,4	38,75	31,41	22,69
Ba	0,125	2	27,5	16,81	13,07	10,57
Cd		0,004	nehodnoceno pro nízkou koncentraci			
Cr _{celkový}		0,05	nehodnoceno pro nízkou koncentraci			
Cu		0,2	nehodnoceno pro nízkou koncentraci			
Hg		0,001	nehodnoceno pro nízkou koncentraci			
Ni	0,024	0,04	35,5	23,35	8,14	21,88
Pb		0,05	nehodnoceno pro nízkou koncentraci			
Sb	0,0036	0,006	25,1	nelze vyhodnotit		
Se		0,01	nehodnoceno pro nízkou koncentraci			
Zn	0,0384	0,4	26,2	43,43	26,50	34,41
Mo	0,0047	0,05	21,0	32,13	5,82	31,6
Rozpuštěné látky	285	400	21,0	27,64	25,26	11,21
pH (třída IIa) _ bez jednotek	7,8	≥ 6	19,6	1,69	1,56	0,65

Tabulka 4: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 10.1 vyhlášky 294/2005 Sb. - kovy

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^r maximální uváděná laboratořemi	U ^r celková	U ^r odběru	U ^r analýzy
				vypočtené hodnoty		
As	29,7	10	22,0	13,66	13,56	1,68
Cd	0,27	1	31,3	6,28	2,88	5,58
Cr _{celkový}	29,3	200	33,2	15,1	15,07	0,90
Hg	0,116	0,8	36,0	32,23	27,38	17,00
Ni	24,0	80	23,0	15,34	15,24	1,76
Pb	15,5	100	21,5	43,18	42,93	4,61
V	44,8	180	22,3	22,17	22,03	2,47

Tabulka 5: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 10.1 vyhlášky 294/2005 Sb. – monocyklické aromatické uhlovodíky (nehalogenované)

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^r maximální uváděná laboratořemi	U ^r celková	U ^r odběru	U ^r analýzy
				vypočtené hodnoty		
BTEX	0,2116	0,4	102,7	76,56	76,11	8,28

Tabulka 6: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 10.1 vyhlášky 294/2005 Sb. – polycyklické aromatické uhlovodíky (rozšířeno o jednotlivé PAHs)

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^{maximální} uváděná laboratořemi	U ^{celková}	U ^{odběru}	U ^{analýzy}
				vypočtené hodnoty		
antracen	0,027	-	31,6	64,55	38,03	52,16
benzo(a)antracen	0,248	-	25,6	37,82	37,38	5,77
benzo(a)pyren	0,248	-	45,7	20,43	19,40	6,40
benzo(b)fluoranthén	0,325	-	21,80	17,58	16,49	6,09
benzo(g,h,i)perylene	0,110	-	54,50	12,76	9,81	8,16
benzo(k)fluoranthén	0,108	-	43,8	23,50	23,05	4,50
fluoranthén	0,43	-	40,7	39,81	39,59	4,20
fenanthren	0,315	-	30,5	49,09	48,87	4,69
chrysen	0,217	-	34,1	36,62	35,66	8,32
indeno(1,2,3-cd)pyren	0,077	-	57,1	27,07	24,43	11,66
naftalen	0,173	-	67,6	48,93	46,20	16,11
pyren	0,501	-	50,7	34,89	34,70	3,67
PAHs	2,81	6	50,9	31,02	30,88	2,96

Tabulka 7: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 10.1 vyhlášky 294/2005 Sb. – chlorované alifatické uhlovodíky – EOX

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^{maximální} uváděná laboratořemi	U ^{celková}	U ^{odběru}	U ^{analýzy}
				vypočtené hodnoty		
EOX	0,9	1	32,9	17,50	13,09	11,61

Tabulka 8: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 10.1 vyhlášky 294/2005 Sb. – ostatní uhlovodíky (směsné, nehalogenované)

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^{maximální} uváděná laboratořemi	U ^{celková}	U ^{odběru}	U ^{analýzy}
				vypočtené hodnoty		
C ₁₀ -C ₄₀	2047	300	38,1	16,95	16,88	1,57

Tabulka 9: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 10.1 vyhlášky 294/2005 Sb. – ostatní aromatické uhlovodíky (rozšířeno o jednotlivé kongenery PCB)

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^{maximální} uváděná laboratořemi	U ^{celková}	U ^{odběru}	U ^{analýzy}
				vypočtené hodnoty		
PCB 28	0,0109	-	55	29,93	6,41	29,24
PCB 52	0,0109	-	55	24,43	24,41	0,93
PCB 101	0,0109	-	55	6,03	5,88	1,32
PCB 118	0,0109	-	55	20,99	7,24	19,70
PCB 138	0,011	-	54,5	14,62	13,60	5,36
PCB 153	0,0112	-	53,6	149,21	149,02	7,50
PCB 180	0,011	-	54,5	8,88	8,75	1,54
PCB _{suma kongenerů}	0,069	0,2	65,2	8,92	8,86	1,03

Tabulka 10: Výsledky experimentu pro ukazatele uvedené v tabulce 4.1 vyhlášky 294/2005 Sb.– celkový organický uhlík (TOC)

stanovovaná látka (ukazatel)	koncentrační úroveň mg.kg ⁻¹ kontrolní vzorek	Limitní hodnota tab. 10.1	U ^{maximální} uváděná laboratořemi	U ^{celková}	U ^{odběru}	U ^{analýzy}
				vypočtené hodnoty		
TOC	61890	30000	21,3	12,85	12,63	2,37

6. Čerpané náklady na úkol

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

5. Závěry

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků celkově 10 PT – analýza odpadů a 1 PT pro odběry vzorků odpadů (PT/S/Od/1/2013).

Vzhledem k velmi nízkým koncentracím některých zájmových analytů jsou často nejistoty uváděné laboratořemi nižší, než nejistota stanovená na základě mezilaboratorního experimentu. 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 odebírala vybraná odběrová skupina náhodným systematickým vzorkováním – 96 bodů
- nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá
- nejistota na limitních hodnotách stanovovaných parametrů je obecně nižší než nejistota uváděná laboratoři
- Pro stanovení PCB a některých kovů ve výluhu nelze považovat výsledky experimentu za zcela objektivní, strategie výpočtu je velmi ovlivněna koncentracemi zájmových analytů na mezi stanovitelnosti
- značným problémem se jeví odběr BTEX, bez využití speciálního odběrového skla (těsnění teflonem) jsou výsledky laboratoří zatíženy značnou chybou. Laboratoř využívající k odběru EPA vialky naopak dosáhla velmi dobrých výsledků. Přesto, že lokalita je enormně zatížena ropným znečištěním, obsah BTEX je zanedbatelný (přibližně 50 % limitní hodnoty)
- použitý statistický model je velmi robustní i pro tyto případy, což lze dokumentovat poměrem nejistoty analýzy k nejistotě odběru pro volatilnější analyty (BTEX, naftalen)
- nejistota odběru vzorku se obecně u odpadu pohybuje mezi 70 – 85 % celkové nejistoty
- na základě dlouhodobých zkušeností z PT pro odpady a využití korelací pro limitní hodnoty lze konstatovat, že celková nejistota pro limitní hodnoty by u odpadu neměla přesahovat 30 % (pro BTEX a naftalen 50 %)

Jako hlavní přínos vyhodnocení nejistot pomocí PT lze uvádět:

- robustnost souboru dat – různé techniky odběru, různé analytické techniky pro stanovení analytů využitelné pro zkušební laboratoře
- zpracování velkých souborů dat získaných za více období – 10 let
- nejistoty vypočítané využitím dat z delšího časového období se více blíží reálným hodnotám nejistot.
- zpráva je vhodný podklad pro vypracování metodického materiálu pro porovnání s limitními hodnotami
- 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
- 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 a následné rozhodování při porovnávání s limitními hodnotami ve státní správě

V Praze, dne 24. 11. 2013

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-CZ – TECHNICKÁ ZPRÁVA Č. 1/2007 REVIZE NEJISTOT MĚŘENÍ: ALTERNATIVNÍ PŘÍSTUPY K VYHODNOCENÍ NEJISTOT, PRAHA 2008
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
7. METODICKÝ POKYN Č. 6 ODBORU ODPADŮ MŽP KE VZORKOVÁNÍ ODPADŮ. VĚSTNÍK MŽP, ROČNÍK XVIII, ČÁSTKA 4, DUBEN 2008
8. ČSN ISO 21748 – NÁVOD PRO POUŽITÍ ODHADŮ OPAKOVATELNOSTI, REPRODUKOVATELNOSTI A PRAVDIVOSTI PŘI ODHADOVÁNÍ NEJISTOTY – ÚNMZ PRAHA, SRPEN 2012
9. KVALIMETRIE XV – NEJISTOTA MĚŘENÍ VYPLÝVAJÍCÍ Z ODBĚRU VZORKŮ, PRAHA 2008
10. TNI 01 4109-3:2011 NEJISTOTY MĚŘENÍ – ČÁST 3: POKYN PRO VYJÁDŘENÍ NEJISTOTY MĚŘENÍ (GUM:1995) (POKYN ISO/IEC 98-3)
11. TNI 01 4109-3.1:2011 NEJISTOTA MĚŘENÍ – ČÁST 3: POKYN K VYJÁDŘENÍ NEJISTOTY MĚŘENÍ (GUM 1995) DOPLNĚK 1: ŠÍŘENÍ ROZDĚLENÍ UŽITÍM METOD MONTE CARLO (POKYN ISO/IEC 98-3/DOPLNĚK 1)
12. SBORNÍK TECHNICKÉ HARMONIZACE Č. 33 POKYN PRO VYJADŘOVÁNÍ NEJISTOTY MĚŘENÍ (GUM) (ÚNMZ 2012)

Přílohy



NÁRODNÍ AKREDITAČNÍ ORGÁN

Signatář EA MLA

Český institut pro akreditaci, o.p.s.
Olšanská 54/3, 130 00 Praha 3

vydává

v souladu s § 16 zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky, ve znění pozdějších předpisů

OSVĚDČENÍ O AKREDITACI

č. 479 / 2013

CSlab spol. s r.o.
se sídlem Bavorská 856/14, 155 00 Praha 5 -Stodůlky, IČ 27112969pro poskytovatele zkoušení způsobilosti č. 7003
CSlab spol. s r.o.

Rozsah udělené akreditace:

Programy zkoušení způsobilosti v oblasti fyzikálně-chemických a chemických zkoušek vod, ovzduší, zemín, sedimentů, kalů, odpadů, mikrobiologických a biologických zkoušek vod, ekotoxikologických testů, vzorkování vod, kalů, sedimentů, odpadů a senzorické analýzy vod vymezené přílohou tohoto osvědčení.

Toto osvědčení je dokladem o udělení akreditace na základě posouzení splnění akreditačních požadavků podle

ČSN EN ISO/IEC 17043:2010

Subjekt posuzování shody je při své činnosti oprávněn odkazovat se na toto osvědčení v rozsahu udělené akreditace po dobu její platnosti, pokud nebude akreditace pozastavena, a je povinen plnit stanovené akreditační požadavky v souladu s příslušnými předpisy vztahujícími se k činnosti akreditovaného subjektu posuzování shody.

Udělení akreditace je platné do **21.08.2018.**

Účinnost tohoto osvědčení o akreditaci nastává dnem jeho doručení subjektu posuzování shody.

V Praze dne 21.08.2013

Ing. Jiří Růžička, MBA
ředitel

Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.





Obr. 1 – příprava lokality



Obr. 2 – posuzování odběrových skupin



Obr. 3 – odběr vzorků



Obr. 4 – Zpracování vzorků



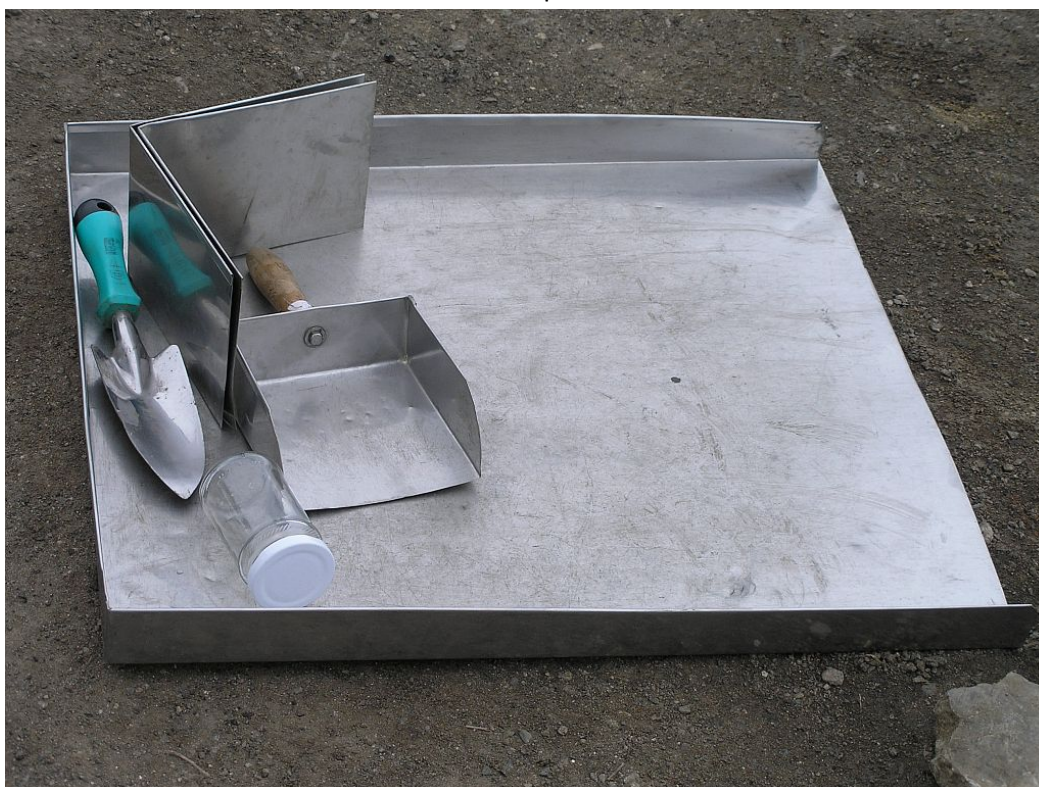
Obr. 5 – Kvartace



Obr. 6 – Kontrolní vzorky



Obr. 7 – Transport vzorků



Obr. 8 – Dekontaminované odběrové pomůcky

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

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

Calculations results are shown in yellow cells

Number of sample targets i: 8

Sample	Sample 1 = S1		Sample 2 = S2		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) $2 * (D_{i1(x)})^2$	Squares of differences - within groups (of S2) $2 * (D_{i2(x)})^2$	Mean of S1 and S2 $\bar{x}_i = \frac{\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}}{2}$	Squares of differences - within groups (of ST) $(D_{i(x)})^2$	Comments: For ST i: The difference: $(D_{i(x)}) = x_{i1} - x_{i2} $ $= x_{i21} - x_{i1} $ $= x_{i22} - x_{i2} $
	Anal 1 = S1A1 x_{i11}	Anal 2 = S1A2 x_{i12}	Anal 1 = S2A1 x_{i21}	Anal 2 = S2A2 x_{i22}							
Target: ST _i											
1	860	900	682	700	880	691	800	162	785,5	8930,25	
2	3130	3200	2840	2900	3165	2870	2450	1800	3017,5	21756,25	
3	3410	3400	2570	2600	3405	2585	50	450	2995	168100	
4	1910	1900	1830	1800	1905	1815	50	450	1860	2025	
5	2490	2500	1810	1800	2490	1805	200	50	2147,5	117306,25	
6	3040	3100	2040	2100	3070	2070	1800	1800	2570	250000	
7	2800	2800	2600	2500	2800	2550	0	5000	2675	15625	
8	1993	2000	2000	2100	1996,5	2050	24,5	5000	2023,25	715,5625	
9					0	0	0	0	0	0	
10					0	0	0	0	0	0	

2259,21875

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

Calculation of analytical uncertainty
 Sum of Squares $SS_{Error} (SS_{Anal})$: 20086,5
 Degree of freedom df_{Anal} : 16
 Variance analysed V_{Anal} : 1255,40625
 Standard deviation SD_{Anal} : 35,4317
 Relativ. std. $RSD_{Anal}(\%)$: 1,57

Calculation of sampling uncertainty
 Sum of Squares sampling SS_{Samp} : 2337833,25
 Degree of freedom df_{Samp} : 8
 Variance sampling V_{Samp} : 145486,875
 Standard deviation (if under) SD_{Samp} : 381,4274
 Relativ. std. $RSD_{Samp}(\%)$: 16,88

Formular used in the calculation of analytical uncertainty
 $SS_{Anal} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k (D_{ij})^2 = 2 * \sum_{i=1}^N [D_{i(x)}^2 + D_{i2(x)}^2]$
 $V_{Anal} = \frac{SS_{Anal}}{df_{Anal}} = \frac{SS_{Anal}}{i \cdot j \cdot k - i \cdot j} = (N \cdot n - N)$
 $SD_{Anal} = \sqrt{V_{Anal}}$
 $RSD_{Anal}(\%) = (SD_{Anal} / \bar{X}) * 100$

$N = i \cdot j =$ 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

Formular used in the calculation of sampling uncertainty
 $SS_{Samp} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_i} [(x_{ij} - \bar{x}_{i1})^2 + (x_{ij} - \bar{x}_{i2})^2] + (\bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2})^2$
 $= 4 * \sum_{i=1}^N (D_{i(x)})^2$
 $V_{Samp} = \frac{SS_{Samp}}{df_{Samp}} = \frac{SS_{Samp}}{df_{Anal}/2}$
 $df_{Samp} = N_i - 1 = (N_i * n - N_i)$
 $SD_{Samp} = \sqrt{V_{Samp}}$
 $RSD_{Samp}(\%) = (SD_{Samp} / \bar{X}) * 100$

$N_i = i =$ number of sample targets
 $n = j =$ number of samples collected of each sample target
 If $V_{Samp} < 0$, SD_{Samp} is conventionally set to zero

Výsledky

Tabulka 1: Výsledky ukazatelů PT/CHA/6/2013

Ukazatel/jednotka		Průměr*	Robustní** průměr	Vztažná hodnota	Směrodatná * odchylka	[%]	Robustní* *odchylka	[%]	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
DOC	[mg/l]	62,5	62,8	62,8	5,7	9,1	5,7	9,1	50,2	75,4	±20
Fenolový index	[mg/l]	0,327	0,328	0,328	0,053	16,2	0,045	13,7	0,197	0,459	±40
Chloridy	[mg/l]	131	131	131	8	6,1	5	3,8	111	151	±15
Fluoridy	[mg/l]	3,45	3,39	3,39	0,34	9,9	0,25	7,4	2,54	4,24	±25
Sírany	[mg/l]	593	593	593	31	5,2	32	5,4	504	682	±15
As	[mg/l]	4,63	4,62	4,62	0,22	4,8	0,25	5,4	3,70	5,54	±20
Ba	[mg/l]	0,749	0,741	0,741	0,094	12,6	0,081	10,9	0,593	0,889	±20
Cd	[mg/l]	0,914	0,914	0,914	0,040	4,4	0,033	3,6	0,731	1,097	±20
Cr celkový	[mg/l]	0,107	0,106	0,106	0,008	7,5	0,006	5,7	0,085	0,127	±20
Cu	[mg/l]	4,16	4,16	4,16	0,16	3,8	0,16	3,8	3,54	4,78	±15
Hg	[mg/l]	0,036	0,035	-	0,017	47,2	0,019	54,3	-	-	-
Ni	[mg/l]	5,31	5,29	5,29	0,20	3,8	0,17	3,2	4,50	6,08	±15
Pb	[mg/l]	5,78	5,78	5,78	0,22	3,8	0,23	4,0	4,91	6,65	±15
Sb	[mg/l]	1,02	1,03	1,03	0,08	7,8	0,07	6,8	0,82	1,24	±20
Se	[mg/l]	0,769	0,762	0,762	0,044	5,7	0,047	6,2	0,61	0,914	±20
Zn	[mg/l]	7,67	7,68	7,68	0,38	5,0	0,4	5,2	6,53	8,83	±15
Mo	[mg/l]	5,72	5,72	5,72	0,23	4,0	0,22	3,8	4,86	6,58	±15
RL	[mg/l]	1600	1590	1590	40	2,5	30	1,9	1350	1830	±15
pH	[-]	7,35	7,37	7,37	0,23	3,1	0,14	1,9	6,87	7,87	±0,5
As	[mg/kg]	31,4	31,2	31,2	2,6	8,3	2,6	8,3	25,0	37,4	±20
Cd	[mg/kg]	0,596	0,582	0,582	0,232	38,9	0,231	39,7	0,407	0,757	±30
Cr celkový	[mg/kg]	158	154	154	16	10,1	10	6,5	123	185	±20
Hg	[mg/kg]	0,226	0,225	0,225	0,034	15,0	0,037	16,4	0,169	0,281	±25
Ni	[mg/kg]	91,3	90,6	90,6	6,9	7,6	6,0	6,6	72,5	108,7	±20
Pb	[mg/kg]	37,5	37,5	37,5	3,5	9,3	4,0	10,7	30,0	45,0	±20
V	[mg/kg]	56,0	56,6	56,6	3,4	6,1	4,4	7,8	45,3	67,9	±20

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

Tabulka 1: Výsledky ukazatelů PT/CHA/6/2013 (pokračování)

Ukazatel/jednotka		Průměr*	Robustní** průměr	Vztažná hodnota	Směrodat. * odchylka	[%]	Robustní* odchylka	[%]	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
EOX	[mg/kg]	62,6	61,6	61,6	19,0	30,4	10,9	17,7	37,0	86,2	±40
Anthracen	[mg/kg]	1,65	0,80	0,80	2,08	126,1	0,21	26,3	0,48	1,12	±40
Benz[a]anthracen	[mg/kg]	3,65	3,38	3,38	0,64	17,5	0,15	4,4	2,37	4,39	±30
Benzo[a]pyren	[mg/kg]	2,83	2,75	2,75	0,63	22,3	0,54	19,6	1,93	3,58	±30
Benzo[b]fluoranthen	[mg/kg]	3,31	3,21	3,21	0,72	21,8	0,6	18,7	2,25	4,17	±30
Benzo[g,h,i]perylen	[mg/kg]	1,97	1,91	1,91	0,51	25,9	0,46	24,1	1,34	2,48	±30
Benzo[k]fluoranthen	[mg/kg]	1,68	1,61	1,61	0,26	15,5	0,14	8,7	1,13	2,09	±30
Fluoranthen	[mg/kg]	9,04	8,96	8,96	1,16	12,8	1,16	12,9	7,17	10,75	±20
Fenanthren	[mg/kg]	6,68	6,76	6,76	0,38	5,7	0,5	7,4	5,41	8,11	±20
Chrysen	[mg/kg]	3,67	3,49	3,49	0,94	25,6	0,64	18,3	2,44	4,54	±30
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	[mg/kg]	2,00	1,94	1,94	0,88	44,0	0,30	15,5	1,36	2,52	±30
Naftalen	[mg/kg]	0,864	0,838	0,838	0,25	28,9	0,212	25,3	0,587	1,089	±30
Pyren	[mg/kg]	6,48	6,60	6,60	0,53	8,2	0,50	7,6	4,62	8,58	±30
C ₁₀ - C ₄₀	[mg/kg]	890	920	920	130	14,6	140	15,2	640	1200	±30
PCB, kongener 28	[mg/kg]	0,559	0,579	0,579	0,08	14,3	0,102	17,6	0,405	0,753	±30
PCB, kongener 52	[mg/kg]	0,263	0,263	0,263	0,048	18,3	0,054	20,5	0,184	0,342	±30
PCB, kongener 101	[mg/kg]	0,300	0,300	0,300	0,035	11,7	0,038	12,7	0,210	0,390	±30
PCB, kongener 118	[mg/kg]	0,107	0,106	0,106	0,006	5,6	0,005	4,7	0,074	0,138	±30
PCB, kongener 138	[mg/kg]	0,611	0,598	0,598	0,121	19,8	0,077	12,9	0,419	0,777	±30
PCB, kongener 153	[mg/kg]	0,741	0,750	0,750	0,072	9,7	0,061	8,1	0,525	0,975	±30
PCB, kongener 180	[mg/kg]	0,798	0,794	0,794	0,072	9,0	0,071	8,9	0,556	1,032	±30
TOC	[mg/kg]	33900	28400	28400	16200	47,8	5400	19	22700	34100	±20

* ČSN ISO 5725 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/6/2013 podle Z-skóre

Ukazatel	Laboratoře celkem	Úspěšné laboratoře		Neúspěšné laboratoře		Výsledky*		Hampel**
		Počet	[%]	Počet	[%]	Odehlé	Vybočené	Odehlé
DOC	10	10	100	0	0	0	0	0
Fenolový index	15	15	100	0	0	0	0	0
Chloridy	17	17	100	0	0	0	0	2
Fluoridy	15	15	100	0	0	0	0	2
Sířany	17	17	100	0	0	0	0	0
As	18	18	100	0	0	0	0	0
Ba	19	18	95	1	5	0	1	1
Cd	19	19	100	0	0	0	0	0
Cr celkový	19	18	95	1	5	1	0	2
Cu	19	19	100	0	0	0	0	0
Hg	16	-	-	-	-	0	0	0
Ni	19	19	100	0	0	0	0	1
Pb	19	19	100	0	0	0	0	0
Sb	18	15	83	3	17	2	1	1
Se	17	16	94	1	6	1	0	0
Zn	19	19	100	0	0	0	0	0
Mo	16	16	100	0	0	0	0	0
RL	18	17	94	1	6	1	1	0
pH	20	19	95	1	5	0	1	1
As	11	11	100	0	0	0	0	0
Cd	9	6	67	3	33	0	0	0
Cr celkový	12	12	100	0	0	0	0	2
Hg	10	10	100	0	0	0	0	0
Ni	12	12	100	0	0	0	0	0
Pb	12	12	100	0	0	0	0	0
V	11	10	91	1	9	1	0	1
EOX	10	8	80	2	20	0	1	1
Anthracen	12	9	75	3	25	0	0	2
Benz[a]anthracen	12	10	83	2	17	0	0	3
Benzo[a]pyren	12	10	83	2	17	0	0	0
Benzo[b]fluoranthren	12	11	92	1	8	0	0	1
Benzo[g,h,i]perylene	12	8	67	4	33	0	0	0
Benzo[k]fluoranthren	12	11	92	1	8	0	1	1
Fluoranthren	12	11	92	1	8	0	0	0
Fenanthren	12	11	92	1	8	1	0	1
Chrysen	12	11	92	1	8	0	1	1
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	12	10	83	2	17	0	1	1
Naftalen	12	10	83	2	17	0	1	1
Pyren	12	11	92	1	8	1	0	1
Uhlovodíky C10 - C40	13	11	85	2	15	1	0	1
PCB, kongener 28	7	6	86	1	14	1	0	1
PCB, kongener 52	7	7	100	0	0	0	0	0
PCB, kongener 101	7	7	100	0	0	0	0	0
PCB, kongener 118	7	7	100	0	0	0	0	1
PCB, kongener 138	7	6	86	1	14	0	0	1
PCB, kongener 153	7	7	100	0	0	0	0	0
PCB, kongener 180	7	7	100	0	0	0	0	0
TOC	5	4	80	1	20	0	1	1

* ČSN ISO 5725, Grubbsův test, ** ISO 13528, Hamplovův test

Tabulka 3: Rozložení úspěšnosti laboratoří v PT/CHA/6/2013 podle Z-skóre

Ukazatel	Labor. celkem	Z-skóre -2 až -1		Z-skóre -1 až +1		Z-skóre +1 až +2		Neúspěšné	
		Počet	[%]	Počet	[%]	Počet	[%]	Počet	[%]
DOC	10	2	20	7	70	1	10	0	0
Fenolový index	15	1	7	13	86	1	7	0	0
Chloridy	17	1	6	13	76	3	18	0	0
Fluoridy	15	0	0	13	87	2	13	0	0
Sírany	17	1	6	15	88	1	6	0	0
As	18	0	0	18	100	0	0	0	0
Ba	19	4	21	12	63	2	11	1	5
Cd	19	1	5	18	95	0	0	0	0
Cr celkový	19	0	0	15	79	3	16	1	5
Cu	19	0	0	18	95	1	5	0	0
Hg	16	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	19	0	0	18	95	1	5	0	0
Pb	19	0	0	19	100	0	0	0	0
Sb	18	0	0	15	83	0	0	3	17
Se	17	0	0	15	88	1	6	1	6
Zn	19	1	5	18	95	0	0	0	0
Mo	16	0	0	16	100	0	0	0	0
RL	18	0	0	17	94	0	0	1	6
pH	20	2	10	15	75	2	10	1	5
As	11	0	0	10	91	1	9	0	0
Cd	9	0	0	3	33	3	33	3	33
Cr celkový	12	1	8	8	67	3	25	0	0
Hg	10	2	20	6	60	2	20	0	0
Ni	12	0	0	11	92	1	8	0	0
Pb	12	2	17	9	75	1	8	0	0
V	11	1	9	9	82	0	0	1	9
EOX	10	1	10	7	70	0	0	2	20
Anthracen	12	4	33	4	33	1	9	3	25
Benz[a]anthracen	12	0	0	10	83	0	0	2	17
Benzo[a]pyren	12	3	25	7	58	0	0	2	17
Benzo[b]fluoranthen	12	2	17	6	50	3	25	1	8
Benzo[g,h,i]perylene	12	1	8	6	51	1	8	4	33
Benzo[k]fluoranthen	12	0	0	9	75	2	17	1	8
Fluoranthen	12	3	25	7	59	1	8	1	8
Fenanthren	12	0	0	11	92	0	0	1	8
Chrysen	12	1	8	8	67	2	17	1	8
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	12	1	8	8	67	1	8	2	17
Naftalen	12	2	17	6	49	2	17	2	17
Pyren	12	1	8	10	84	0	0	1	8
C ₁₀ - C ₄₀	13	0	0	11	85	0	0	2	15
PCB, kongener 28	7	1	14	4	58	1	14	1	14
PCB, kongener 52	7	2	29	3	42	2	29	0	0
PCB, kongener 101	7	1	14	5	72	1	14	0	0
PCB, kongener 118	7	0	0	7	100	0	0	0	0
PCB, kongener 138	7	2	29	4	57	0	0	1	14
PCB, kongener 153	7	1	14	6	86	0	0	0	0
PCB, kongener 180	7	0	0	6	86	1	14	0	0
TOC	5	2	40	1	20	1	20	1	20

Tabulka 4: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/CHA/6/2013

Ukazatel/jednotka		Laboratoře celkem	Průměr	Vztažná hodnota	Průměr U_{lab}	Průměr U_{lab} v %	Minim. U_{lab}	Minim. U_{lab} v %	Maxim. U_{lab}	Maxim. U_{lab} v %
DOC	[mg/l]	10	62,5	62,8	10,2	16,3	5,2	8,3	16,9	27,0
Fenolový index	[mg/l]	15	0,327	0,328	0,045	13,8	0,013	4,0	0,064	19,6
Chloridy	[mg/l]	16	131	131	15	11,5	7	5,3	27	20,6
Fluoridy	[mg/l]	14	3,45	3,39	0,53	15,4	0,25	7,2	1,08	31,3
Sírany	[mg/l]	16	593	593	78	13,2	56	9,4	120	20,2
As	[mg/l]	16	4,63	4,62	0,74	16,0	0,11	2,4	1,32	28,5
Ba	[mg/l]	17	0,749	0,741	0,127	17,0	0,02	2,7	0,274	36,6
Cd	[mg/l]	17	0,914	0,914	0,137	15,0	0,02	2,2	0,313	34,2
Cr celkový	[mg/l]	17	0,107	0,106	0,016	15,0	0,005	4,7	0,035	32,7
Cu	[mg/l]	17	4,16	4,16	0,64	15,4	0,21	5,0	1,34	32,2
Hg	[mg/l]	15	0,036	-	0,006	16,7	0,001	2,8	0,013	36,1
Ni	[mg/l]	17	5,31	5,29	0,78	14,7	0,07	1,3	1,07	20,2
Pb	[mg/l]	17	5,78	5,78	0,85	14,7	0,20	3,5	1,23	21,3
Sb	[mg/l]	16	1,02	1,03	0,17	16,7	0,02	2,0	0,31	30,4
Se	[mg/l]	15	0,769	0,762	0,138	17,9	0,055	7,2	0,257	33,4
Zn	[mg/l]	17	7,67	7,68	1,14	14,9	0,15	2,0	1,63	21,3
Mo	[mg/l]	14	5,72	5,72	0,85	14,9	0,08	1,4	1,21	21,2
RL	[mg/l]	17	1600	1590	180	11,3	30	1,9	480	30,0
pH	[-]	18	7,35	7,37	0,17	2,3	0,01	0,1	0,39	5,3
As	[mg/kg]	9	31,4	31,2	6,2	19,7	2,5	8,0	11,8	37,6
Cd	[mg/kg]	8	0,596	0,582	0,111	18,6	0,051	8,6	0,148	24,8
Cr celkový	[mg/kg]	10	158	154	29	18,4	3	1,9	42	26,6
Hg	[mg/kg]	9	0,226	0,225	0,042	18,6	0,020	8,8	0,063	27,9
Ni	[mg/kg]	10	91,3	90,6	16,3	17,9	1,2	1,3	28,7	31,4
Pb	[mg/kg]	10	37,5	37,5	6,9	18,4	3,1	8,3	8,7	23,2
V	[mg/kg]	9	56,0	56,6	9,9	17,7	0,7	1,3	17,0	30,4
EOX	[mg/kg]	10	62,6	61,6	14,4	23,0	5,9	9,4	22,5	35,9
Anthracen	[mg/kg]	12	1,65	0,80	0,49	29,7	0,12	7,3	1,87	113,3
Benz[a]anthracen	[mg/kg]	12	3,65	3,38	1,09	29,9	0,65	17,8	2,05	56,2
Benzo[a]pyren	[mg/kg]	12	2,83	2,75	0,83	29,3	0,53	18,7	1,24	43,8
Benzo[b]fluoranthen	[mg/kg]	12	3,31	3,21	0,98	29,6	0,55	16,6	1,54	46,5
Benzo[g,h,i]perylene	[mg/kg]	12	1,97	1,91	0,60	30,5	0,31	15,7	1,13	57,4
Benzo[k]fluoranthen	[mg/kg]	12	1,68	1,61	0,49	29,2	0,31	18,5	0,76	45,2
Fluoranthen	[mg/kg]	12	9,04	8,96	2,60	28,8	1,54	17,0	3,90	43,1
Fenanthren	[mg/kg]	12	6,68	6,76	1,92	28,7	1,37	20,5	2,52	37,7
Chrysen	[mg/kg]	12	3,67	3,49	1,10	30,0	0,60	16,3	1,80	49,0
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	[mg/kg]	12	2,00	1,94	0,60	30,0	0,10	5,0	1,29	64,5
Naftalen	[mg/kg]	12	0,864	0,838	0,271	31,4	0,142	16,4	0,596	69
Pyren	[mg/kg]	12	6,48	6,60	1,91	29,5	1,19	18,4	2,84	43,8
C ₁₀ - C ₄₀	[mg/kg]	13	890	920	220	24,7	160	18,0	320	36,0
PCB, kongener 28	[mg/kg]	7	0,559	0,579	0,174	31,1	0,094	16,8	0,276	49,4
PCB, kongener 52	[mg/kg]	7	0,263	0,263	0,08	30,4	0,053	20,2	0,120	45,6
PCB, kongener 101	[mg/kg]	7	0,300	0,300	0,091	30,3	0,070	23,3	0,120	40,0
PCB, kongener 118	[mg/kg]	7	0,107	0,106	0,032	29,9	0,021	19,6	0,041	38,3
PCB, kongener 138	[mg/kg]	7	0,611	0,598	0,183	30,0	0,123	20,1	0,213	34,9
PCB, kongener 153	[mg/kg]	7	0,741	0,75	0,220	29,7	0,144	19,4	0,309	41,7
PCB, kongener 180	[mg/kg]	7	0,798	0,794	0,232	29,1	0,162	20,3	0,337	42,2
TOC	[mg/kg]	5	33900	28400	6400	18,9	3500	10,3	12500	36,9

Laboratoře celkem – počet laboratoří, které uvedly i rozšířenou nejistotu

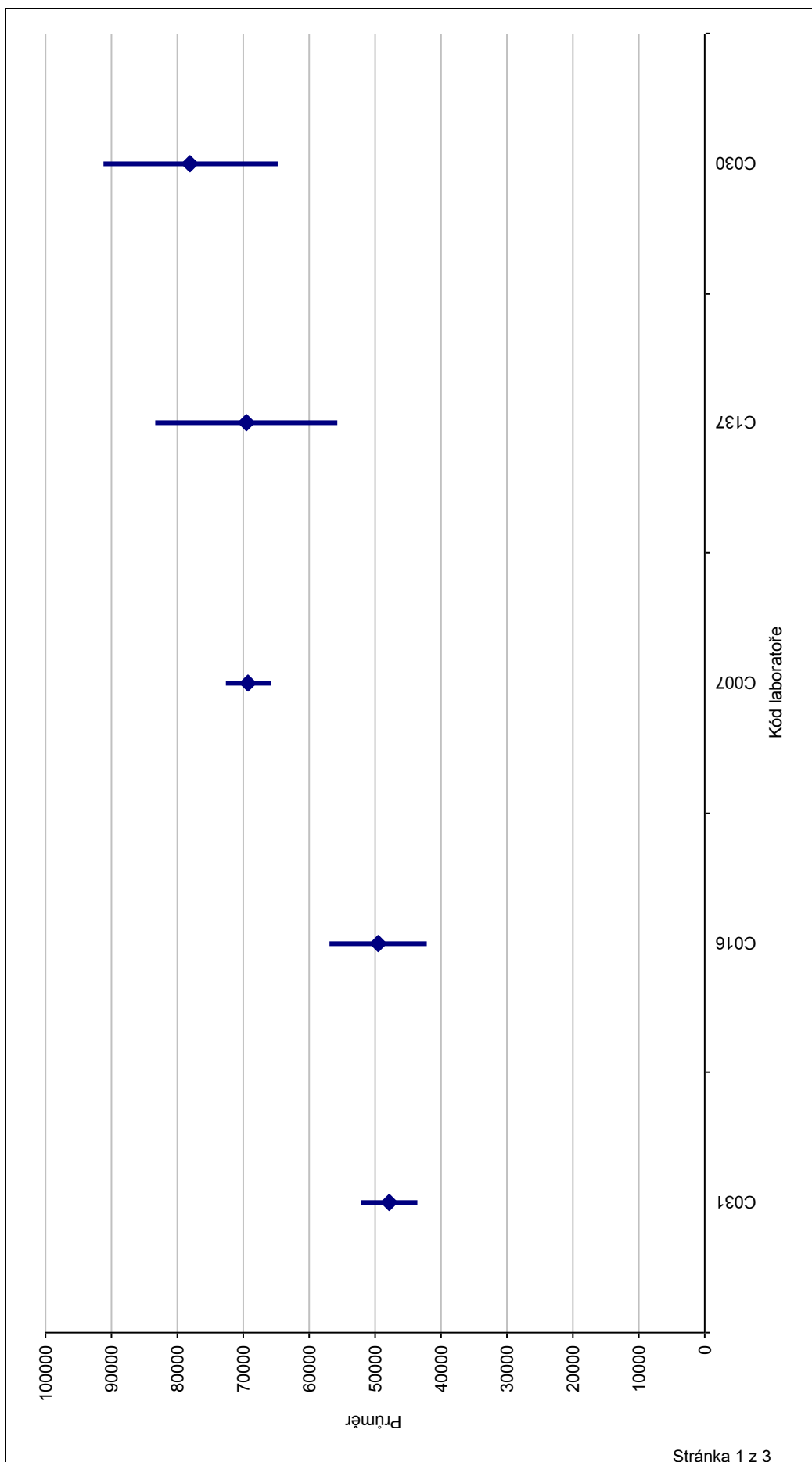
Průměr – průměr výsledků ukazatele vypočítaný ze všech dodaných hodnot po vyloučení odlehlých výsledků

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

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

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

Označení PT: PT/S/Od/1/2013
 Ukazatel: TOC [mg/kg]
 Počet laboratoří, které dodaly výsledky: 5
 Minimum a maximum naměřených hodnot: 47800 - 78000 mg/kg
 Minimum a maximum pro udělení Osvědčení: 0 - 0 mg/kg
 Robustní průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků: 63190 mg/kg
 Vztažná hodnota: 0 mg/kg



Označení PT: PT/S/Od/1/2013
 Ukazatel: TOC - KV [mg/kg]
 Počet laboratoří, které dodaly výsledky: 5
 Minimum a maximum naměřených hodnot: 47600 - 68100 mg/kg
 Minimum a maximum pro udělení Osvědčení: 0 - 0 mg/kg
 Robustní průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků: 64510 mg/kg
 Vztažná hodnota: 0 mg/kg

