



Řešitel:

CSlab spol. s r.o.

Bavorská 856, 155 00 Praha 5

Zpráva pro závěrečnou oponenturu

Plán standardizace - Programu rozvoje metrologie 2014

Číslo úkolu: VIII/7/14

Název úkolu:

Nejistoty měření ukazatelů odpadních vod včetně vzorkování

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

Vypracoval: RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D.

.....
podpis

Schválil: RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D.

.....
podpis

Datum: **22. listopadu 2014**

Rozdělovník: 2x ÚNMZ
1x CSlab spol. s r.o.
2x oponenti úkolu - Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc.
Ing. Jan Tichý

1. OBSAH

1	Obsah	1
1.1	Seznam použitých zkratk	1
2	Úvod	2
3	Popis řešeného úkolu	4
4	Strategie vzorkování/odběrů vzorků odpadních vod	8
4.1	Terminologie vzorkování	8
5	Provedení experimentu	14
5.1	Mezilaboratorní porovnání	15
5.2	Experiment	15
5.3	Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání	16
6	Dosažené výsledky	18
7	Čerpané náklady na úkol	24
8	Závěr	25
9	Literatura	26

Příloha 1 - Kalkulační list včetně příloh

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

Příloha 3 - Příklad výpočtu nejistot analýzy a vzorkování

Příloha 4 - Fotodokumentace-příprava homogenního vzorku ČOV Karviná

Příloha 5 - ČOV Mladá Boleslav - srovnání kontrolní a oprávněná laboratoř

Příloha 6 - Kontrolní list - strana 1

Příloha 7 - Vyhodnocení PT/S/OV/1/2014

Příloha 8 - Výsledky PT/S/OV/1/2014 - grafická část pro parametr celkový fosfor

1.1. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
AOX	adsorbovatelný organický halogen
TOC	celkový organický uhlík
ČOV	čistírna odpadních vod
NL	nerozpuštěné látky
KV	kontrolní vzorek

2. ÚVOD

Nejistota vzorkování se v posledním období dostala do popředí zájmu zkušebních laboratoří – důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů a částečně i požadavky legislativy. V legislativě potravin či odpadních vod je již využití 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.

Úkol programu rozvoje metrologie se zabývá hodnocením nejistoty odběru a stanovení chemických ukazatelů ve vzorcích odpadních vod s využitím navrženého a vyrobeného homogenizačního zařízení odpadních vod pro přípravu reálného kontrolního vzorku (mimo vzorků odebraných odběrovými skupinami).

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 vnitro laboratorní 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.

Pomocí cíleného mezilaboratorního experimentu se úkol bude zabývat stanovením reálně dosahovaných nejistot měření a výpočty nejistot u sledovaných ukazatelů vzorků odpadní vody včetně vzorkování. Cíle úkolu bude dosaženo porovnáním výsledků pro vzorky odebrané účastníky mezilaboratorního experimentu a dále distribucí kontrolního homogenního vzorku reálné odpadní vody k určení nejistoty vyplývající z odběru vzorků a nejistoty pocházející z analytické části měření.

Uvedený experiment si vyžádala praxe po přijetí nových právních předpisů v roce 2012, a to nařízení vlády č. 143/2012 Sb. o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do vod povrchových, vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 123/2012 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových a dále normy ČSN 75 7315 Jakost vod - Úprava vzorků odpadních vod před chemickou analýzou.

Výsledkem úkolu bude doplnění souboru experimentálních stanovení prováděných v posledním období a stanovení reálné celkové nejistoty včetně nejistoty vzorkování a analytického stanovení. Tím, že se každého experimentu (PT) účastní více laboratoří, je zajištěna robustnost stanovení celkové nejistoty. Při určení nejistot měření ukazatelů odpadních vod se bude vycházet z výsledků již realizovaných programů zkoušení způsobilosti odpadních vod (Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VIII/7/09), z realizace dvou programů zkoušení způsobilosti v oblasti vzorkování odpadních vod včetně distribuce homogenního vzorku odpadní vody připraveného v homogenizačním zařízení v každém programu a realizace jednoho programu zkoušení způsobilosti v oblasti analýz odpadní vody.

V souladu s plánem byly vybrány ukazatele: chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou, celkový anorganický dusík, celkový fosfor, rozpuštěné anorganické soli,

nerozpuštěné látky, absorbovatelné organicky halogeny, biochemická spotřeba kyslíku a celkový dusík.

Pro metodiku odhadu nejistot vzorkování a zpracování výsledků využíváme mezinárodních dokumentů [[1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]].

Výsledky úkolu bude možné využít:

1. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
2. K sjednocení nejistot kontrolních a oprávněných laboratoří, protože zjišťování nejistot včetně vzorkování je pro laboratoře neúměrně ekonomicky náročné.
3. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů v odpadní vodě pro limitní hodnoty.
4. Pracovníci státní správy mohou výsledky použít při svých rozhodování s limitními hodnotami.

3. POPIS ŘEŠENÍ ÚKOLU

Pojem nejistota měření a základní principy definují dokumenty GUM [4] a [5], 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 výstižnějším (reálnějším) 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 dokumentech [4] a [5]. 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.

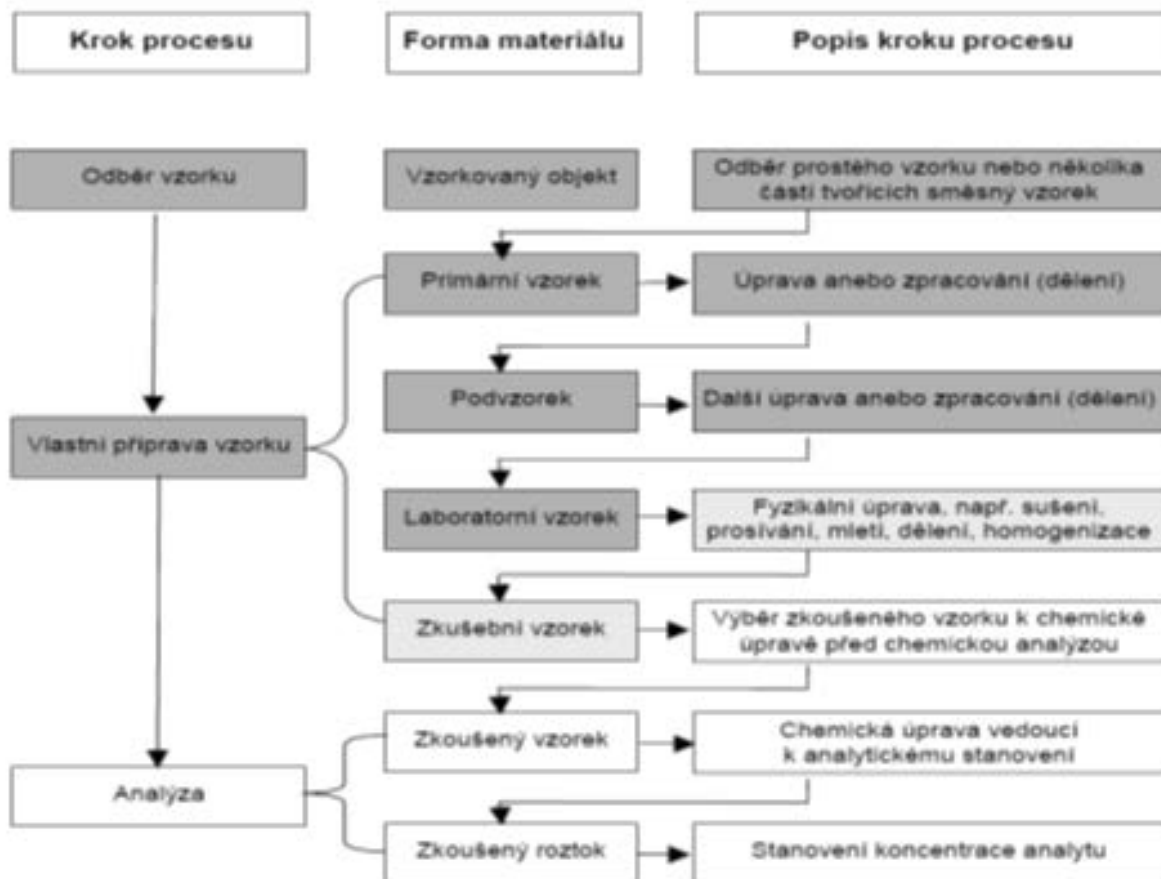
Zkoušení způsobilosti (PT) – externí prokazování kvality (EQA), je určeno k pravidelné kontrole celkové výkonnosti laboratoře. Výsledky laboratoře získané účastí ve zkoušení způsobilosti se mohou tedy použít pro kontrolu vyhodnocené nejistoty měření, protože tato nejistota by měla být kompatibilní s 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 [6].

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. Problematické nejistoty 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, $\epsilon_{\text{odběr}}$ je příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem a $\epsilon_{\text{analýzy}}$ je celkový příspěvek chyby analýzy, potom platí

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

kde

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

Pro odběr jednoho vzorku platí

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

kde σ je směrodatná odchylka experimentálně stanovených hodnot.

Pro další výpočty použijeme výběrovou směrodatnou odchylku s

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

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

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

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, $u(\text{bias})$ je složka nejistoty, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře, vyjádřené z údajů PT.

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

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

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

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

4. STRATEGIE VZORKOVÁNÍ/ODBĚRŮ VZORKŮ ODPADNÍCH VOD

4.1 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.

ZKOUŠEBNÍ 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 zkušební 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 nesteréjně 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 (vyločení strannosti). Počáteční bod je zvolen náhodně.
- **Vícetupňové (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...). Např. pro 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

Typy časově závislých odběrů odpadních vod:

- **typ A** - směsný 2 hodinový vzorek získaný sléváním 8 objemově stejných dílčích vzorků odebraných po 15 minutách
- **typ B** - směsný 24 hodinový vzorek získaný sléváním 12 objemově stejných dílčích vzorků odebíraných po 2 hodinách
- **typ C** - směsný 24 hodinový vzorek získaný sléváním 12 průtokově závislých dílčích vzorků odebíraných po 2 hodinách
- **8 hodinový směsný vzorek** - směsný vzorek získaný sléváním 8 objemově stejných dílčích vzorků po 1 hodině
- **jiný** - dle požadavků zákazníka

5. PROVEDENÍ EXPERIMENTU

První částí provedení experimentu bylo navrzení, výroba a testování homogenizačního zařízení. První experiment se prováděl na ČOV Uherské Hradiště. Po dalších úpravách zařízení proběhlo porovnání na ČOV Mladá Boleslav za účasti 6-ti vybraných laboratoří.

CSlab, spol. s r.o. pořádá programy zkoušení způsobilosti pro odběry vzorků odpadních vod od roku 2004. Každý rok jsou pořádána dvě kola – jarní, zaměřené na odtok z čistírny odpadních vod a podzimní – nátok na čistírnu odpadních vod.

V roce 2014 byly pořádány programy zkoušení způsobilosti PT/S/OV/1/2014 na ČOV Karviná v termínu 3. – 4. června 2014 (odtok z ČOV) a na ČOV Liberec v termínu 16. – 17. 9. 2014 (přítok na ČOV). Dále bylo k vyhodnocení využito výsledků PT/CHA/8/2014 – odpadní voda.

Obr. 2 – ČOV Karviná a ČOV Liberec- provádění programů zkoušení způsobilost



ČOV Karviná



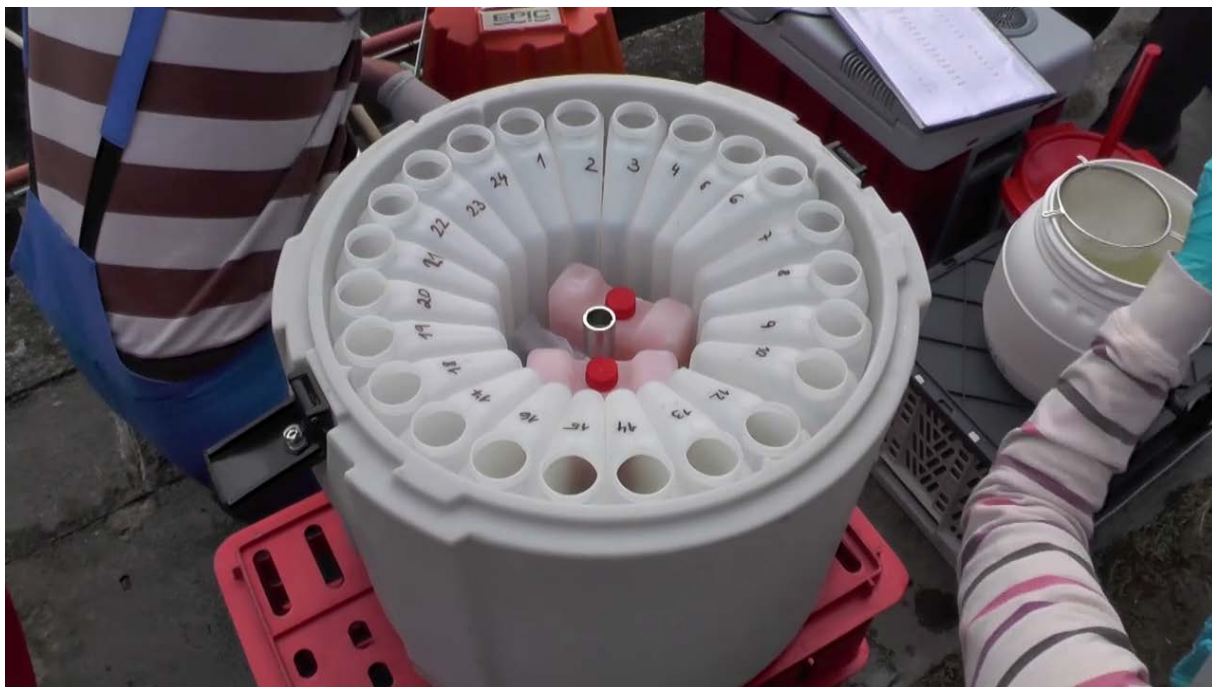
ČOV Liberec

Použité homogenizační zařízení (viz. příloha č. 3) je určeno pro přípravu homogenního vzorku odpadní vody tak, aby byl zachován matricový efekt, který prověří robustnost používaných analýz. Tímto způsobem je eliminována nejistota odběru vzorku odpadní vody a je využito pracovního matricového referenčního materiálu.

Pro vlastní výpočty byly využity hodnoty dodané účastníky pro typ odběru C – průtokově závislý vzorek dle vyhlášky č. 428/2001 ve znění vyhlášky č. 48/2014 Sb. Odběr byl modifikován na 12 odběrů po 90 min. Tento typ odběru byl zvolen z důvodů reprezentativnosti delšího časového období.

Další obrázek ukazuje přípravu automatického vzorkovače pro odběr časově závislých vzorků.

Obr. 3 – automatický vzorkovač – odběr dílčích vzorků



Účastníci programu zkoušení způsobilosti obdrželi předem pokyny s popisem odběrových míst tak, aby mohli připravit odpovídající plán vzorkování. Součástí posouzení na místě byla i kontrola vybavení, dokumentace, vzdělání a znalosti legislativy a postupů odběrů vzorků odpadních vod zaznamenaná do kontrolních listů – příklad viz příloha č. 6.

5.1 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/CHA/8/2014 byly vyhodnoceny dle uvedeného postupu.

5.2 EXPERIMENT

Pro výpočet parametrů byl použit postup uvedený v literatuře [6]. 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/7/2009 – vzorkování odpadních vod z důvodu návaznosti porovnání.

Tím, že účastníci obdrželi zhomogenizovaný vzorek odpadní vody, jsme pro kontrolní vzorek vyloučili nejistotu odběru vzorku – je pro všechny účastníky stejná a zaměřili jsme se na výpočet reálné nejistoty analytického postupu.

5.3 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ Z MEZILABORATORNÍHO POROVNÁNÍ

Pro vyhodnocení výsledků analýz byly použity programy zkoušení způsobilosti PT/CHA/8/20XX (kde XX – 04 – 14) a PT/S/OV/1/2014 a PT/S/OV/2/2014.

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.

$$U = k * u = k * \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (10)$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS^2 + u(C_{ref})^2} \quad (11)$$

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 odpadní vody je strategie odběru dána požadavky legislativy, která vyplývá z účelu 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 analýzy odpadů. Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSLab spol. s r.o.

Dále je využito vztahu:

$$V_{CR}^2 = U_{\text{odběru}}^2 + U_{\text{analýzy}}^2 \quad (12)$$

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 %

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

n – počet účastníků PT

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

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

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

hodnota z PT 13,7 %

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

6. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky experimentů.

Pro zajištění experimentu bylo stěžejní navrzení, výroba a testování homogenizačního zařízení pro vzorek odpadní vody velkého objemu (80 l). Etapa vývoje byla provázena několika kroky technické optimalizace zařízení (využití nerezové oceli pro rotor, optimální tvar rotoru a výška jednotlivých pater, zvýšení počtu výtokových kohoutů). První testování upraveného zařízení proběhlo na lokalitě ČOV Uherské Hradiště. Analýzy vzorků byly prováděny v laboratoři Pražských vodovodů a kanalizací, a.s. Homogenizační zařízení bylo naplněno odpadní vodou na přítoku ČOV, bylo odebráno 10 vzorků v následujících časových intervalech:

- 1 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH1 9:45
- 2 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH2 9:45
- 3 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH3 9:46
- 4 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH5 9:47
- 5 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH5 9:47
- 6 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH6 9:48
- 7 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH7 9:49
- 8 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH8 9:50
- 9 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH9 9:51
- 10 - kontrolní vzorky->ČOV Uherské Hradiště, přítok->UH10 9:52

Výsledky experimentu shrnuje tabulka č. 3:

č.vzorku/ jednotky	CHSK _{Cr}	BSK ₅	NL(105°C)	RL(105°C)	RAS	N-NH4	N _{celk.}	P _{celk.}
	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹
1	200	62	102	404	326	18,9	29,6	3,8
2	185	54	104	412	334	18,7	29,2	3,6
3	190	62	98	412	332	18,4	28,9	3,7
4	175	50	98	416	330	19,2	28,3	3,8
5	205	57	104	410	326	20,2	30,5	3,7
6	180	62	96	400	338	20	30,7	3,9
7	215	64	102	404	326	20,1	29,7	3,7
8	185	66	98	402	322	20,8	29,7	3,8
9	180	74	108	402	328	20,2	28,8	3,9
10	185	68	98	424	334	20,5	30,4	3,8
průměr	190	62	101	409	330	19,7	29,6	3,8
nejistota	12%	12%	20%	8%	10%	13%	8%	16%
SD:	12,7	6,9	3,8	7,6	4,9	0,8	0,8	0,1
RSD:	6,7%	11,2%	3,8%	1,9%	1,5%	4,2%	2,7%	2,5%

Na základě dosažené úrovně homogenity (předpoklad odchylky $< 5\%$ pro nerozpuštěné látky) byl proveden další experiment za účasti 6 akreditovaných laboratoří na lokalitě ČOV Mladá Boleslav. Cílem experimentu bylo porovnání legislativních požadavků na kontrolní a oprávněné laboratoře s ohledem na nejistotu stanovení. Cílem dále bylo i porovnání požadavků zrušené a současné legislativy na provádění odběrů vzorků tzv. oprávněnými a kontrolními laboratořemi.

Paragraf 3 vyhlášky 293/2002 Sb. v aktualizovaném znění **uváděl** následující požadavky:

(10) Při rozdílných výsledcích rozborů stejného vzorku provedených současně oprávněnou laboratoří znečišťovatele a kontrolní laboratoří se vychází z požadavků příslušné technické normy.2) Při identifikaci příčin rozdílných výsledků rozborů stejného vzorku a při jejich odstranění oprávněná i kontrolní laboratoř vzájemně spolupracují a informují Inspekci. Zjistili se však, že u kontrolovaného zdroje znečišťování nebo vypusti se odchyluje výsledek stanovení koncentrace ukazatele znečištění u dvou kontrolních vzorků analyzovaných současně kontrolní laboratoří a oprávněnou laboratoří znečišťovatele o více než 30 %, přičemž za základ se bere výsledek kontrolní laboratoře, a je zjištěno, že chyba je na straně znečišťovatele, použije se k výpočtu poplatků aritmetický průměr koncentrací znečištění v příslušném ukazateli znečištění, které zjistí rozborů v daném kalendářním roce kontrolní laboratoř; tímto způsobem se stanoví roční průměrná koncentrace znečištění v příslušném ukazateli znečištění i v případě, kdy oprávněná laboratoř neanalyzuje současně s kontrolní laboratoří podíl vzorku odebraný kontrolním odběrem a odchyluje-li se průměrná koncentrace ukazatele znečištění u kontrolovaného zdroje znečišťování nebo vypusti stanovená podle odstavce 5 písm. a) a b) za posledních 12 kalendářních měsíců o více než 30 % od dvou kontrolních vzorků analyzovaných kontrolní laboratoří v jednom kalendářním roce; v případě vypouštění podle odstavce 5 písm. c) se postup stanovení koncentrace ukazatele znečištění zvolí po projednání s Inspekci. Nesleduje-li znečišťovatel množství znečištění ve vypouštěných odpadních vodách způsobem stanoveným touto vyhláškou, může Inspekce použít k výpočtu poplatku za znečištění vypouštěných odpadních vod výsledky stanovení koncentrací ukazatelů znečištění zjištěné v daném roce kontrolní laboratoří.

Vyhláška 293/2002 z 14. 6. 2002 byla zrušena a nahrazena nařízením vlády 143/2012 Sb. a **vyhláškou ministerstva životního prostředí č. 123/2012 Sb., kde jsou uvedeny následující požadavky:**

(4) Pokud je odebraný kontrolní vzorek analyzován současně kontrolní i oprávněnou laboratoří a jsou zjištěny rozdíly ve výsledcích přesahující nejistotu měření uvedenou pro dané stanovení oprávněnou laboratoří, zahájí oprávněná laboratoř bezprostředně po doručení výsledků rozboru vzorku kontrolní laboratoří jednání s kontrolní laboratoří za účelem objasnění a od-stranění příčin rozdílných výsledků. Oprávněná i kontrolní laboratoř vzájemně spolupracují a předávají si výsledky za účelem zjištění objektivního stavu věci. O výsledku jednání kontrolní laboratoř písemně informuje Inspekci. Pokud bude ve stanovisku kontrolní laboratoře označena jedna z analýz za chybnou, výsledky této analýzy se do souboru dat pro výpočet poplatků pro daný ukazatel nezahrnou.

Výsledky jsou uvedeny v příloze 5. Pro zachování důvěrnosti jsou jednotlivé laboratoře označeny kódy A až F. Příloha uvádí příklad, kdy kontrolní laboratoří je zvolena laboratoř A. Stejně byly vypočítány výsledky pro další laboratoře (B-F), pokud jsou považovány za kontrolní laboratoře. Počet rozporovaných výsledků uvádí tabulka č. 4.

Tabulka č. 4 – porovnání nevyhovujících výsledků pro oprávněné a kontrolní laboratoře – experiment ČOV Mladá Boleslav

kontrolní laboratoř	rozporované výsledky vyhláška 293/2002 Sb.	rozporované výsledky vyhláška 143/2012 Sb.
A	6	12
B	6	15
C	5	10
D	5	11
E	7	15
F ¹⁾	2	3

1) – laboratoř F měřila jen AOX za účasti 4 laboratoří

Vyhodnocení je provedeno tak, že každá ze zúčastněných laboratoří byla považována za „kontrolní“ laboratoř a bylo provedeno porovnání rozdílů výsledků ve srovnání s nejistotou udávanou „oprávněnou“ laboratoří.

Současný stav ukazuje, že laboratoř, která má přesnou metodiku, lepší instrumentaci a tím pádem nižší nejistotu je znevýhodněna a je nucena častěji rozporovat výsledky. Je logické, že laboratoře pracují s rozdílnou nejistotou stanovení, není možné, aby nejistota ve všech laboratořích byla stejná nebo velmi podobná, problém je také u malých čísel. Laboratoře jsou legislativou nuceni rozporovat čísla, která jsou v určitých případech srovnatelná a k rozporování výsledků není důvod. Administrativní zátěž je pak zatížena kontrolní i oprávněná laboratoř.

Z vyhodnocení vyplývá cca 50% navýšení počtu rozporovaných výsledků ve srovnání s původní vyhláškou 293/2002.

Za výbornou spolupráci při realizaci experimentů patří poděkování ing. Lence Vavruškové a ing. Janu Vilímcovi z Pražských vodovodů a kanalizací, a.s.

Provedení mezilaboratorních porovnání PT/S/OV/X/2014 si vynutilo některé odchylky od plánovaných cílů a to především nemožnost vyhodnocení N-NH₄ a N-NO₂ (uvedené parametry nebyly v původním plánu, byly zařazeny aktuálně z důvodu problematiky stanovení nízkých koncentrací amonných iontů) na ČOV Karviná z důvodů nízkých koncentrací zájmových analytů, naopak na lokalitě ČOV Liberec bylo navíc vyhodnoceno TOC.

Tabulka č. 5 - Výsledky experimentů:

lokality	parametr	jednotka	nalezená koncentrace	U _{analýzy} [% rel.]	U _{odběru} [% rel.]	U _{celková} [% rel.]	koncentrace v kontrolním vzorku	U _{kv} [% rel.]
Karviná	CHSK _{Cr}	mg.l ⁻¹	19,1	6,84	4,37	8,4	17,8	4,08
Liberec		mg.l ⁻¹	595	2,86	0,77	2,96	520	2,72
Karviná	N _{anorg}	mg.l ⁻¹	9,55	2,03	1,14	2,33	9,47	1,2
Liberec		mg.l ⁻¹	21	5,63	2,25	6,06	-	-
Karviná	N _{celk}	mg.l ⁻¹	10,96	2,05	0,75	2,18	10,84	2,59
Liberec		mg.l ⁻¹	33	4,5	1,91	4,89	54	2,44
Karviná	N-NO ₃	mg.l ⁻¹	9,5	1,9	0,25	1,93	9,38	1,21
Liberec		mg.l ⁻¹	-	-	-	-	-	-
Karviná	P _{celk}	mg.l ⁻¹	0,44	5	4,01	6,41	0,52	2,78
Liberec		mg.l ⁻¹	4,6	5,26	3,52	6,33	7,4	2,37
Karviná	pH	-	7,2	0,5	0,79	0,93	7	0,68
Liberec		-	7,3	0,54	1,05	1,18	7,5	0,51
Karviná	RAS	mg.l ⁻¹	283	2,58	1,73	3,11	296	2,8
Liberec		mg.l ⁻¹	469	6,79	1,04	6,87	-	-
Karviná	AOX	□g.l ⁻¹	46	-	-	-	-	-
Liberec		□g.l ⁻¹	120	11,57	8,85	14,57	-	-
Karviná	BSK ₅	mg.l ⁻¹	1,78	-	-	-	-	-
Liberec		mg.l ⁻¹	287	7,52	1,71	7,71	216	5,13
Karviná	NL	mg.l ⁻¹	3,8	-	-	-	-	-
Liberec		mg.l ⁻¹	242	4,07	2,06	4,56	-	-
Karviná	N-NO ₂	mg.l ⁻¹	0,009	-	-	-	0,014	
Liberec		mg.l ⁻¹	-	-	-	-	-	-
Karviná	N-NH ₄	mg.l ⁻¹	0,094	-	-	-	0,137	
Liberec		mg.l ⁻¹	21	4,62	2,47	5,24	35	1,76
Karviná	TOC	mg.l ⁻¹	6	-	-	-	-	-
Liberec		mg.l ⁻¹	135	4,01	2,53	4,29	-	-

Nejistoty analýzy vypočtené pro kontrolní vzorek velice dobře korespondují s nejistotami analýz vypočtenými z odběru typu C, je tedy prokázána velice dobrá robustnost výpočtů.

Koncentrace v kontrolním vzorku byla určena jako průměr měření laboratoří po vyloučení odlehlých hodnot.

Tabulka č. 6 – porovnání nejistot z PRM VIII/7/09, VIII/7/14, minimální a maximální nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/OV/1/2014

parametr		$U_{\text{celková}}$ [% rel.] (2014)	$U_{\text{celková}}$ [% rel.] (2009)	$U_{\text{min(lab)}}$ [% rel.] PT/S/OV/1/14	$U_{\text{min(lab)}}$ [% rel.] PT/S/OV/1/14
CHSK _{Cr}	Karviná	8,4	3,57	5,2	24
	Liberec	2,96	3,57	-	-
N _{anorg}	Karviná	2,33	1,87	5,3	20
	Liberec	6,06	1,87	-	-
N _{celk}	Karviná	2,18	1,25	4,7	21,2
	Liberec	4,89	1,25	-	-
N-NO ₃	Karviná	1,93	-	5,1	18,9
	Liberec	-	-	-	-
P _{celk}	Karviná	6,41	1,74	4,7	16,3
	Liberec	6,33	1,74	-	-
pH	Karviná	0,93	-	1,4	9,7
	Liberec	1,18	-	-	-
RAS	Karviná	3,11	1,74	6,4	16,6
	Liberec	6,87	1,74	-	-
AOX	Karviná	-	-	-	-
	Liberec	14,57	18,21	12,5	22,9
BSK ₅	Karviná	-	-	-	-
	Liberec	7,71	4,22	6,7	22,3
NL	Karviná	-	-	-	-
	Liberec	4,56	7,39	5,3	26,3
N-NO ₂	Karviná	-	-	-	-
	Liberec	-	-	-	-
N-NH ₄	Karviná	-	-	-	-
	Liberec	5,24	-	-	-
TOC	Karviná	-	-	-	-
	Liberec	4,29	3,34	6,6	26,6

Pro vyhodnocení výsledků byly použity data od 6 – 10 účastníků programu zkoušení způsobilosti po vyloučení odlehlých hodnot s využitím robustní statistiky. Jako nejvíce problematické je pro uvedená mezilaboratorní porovnání stanovení koncentrace celkového fosforu (příloha č. 8), AOX a v mnoha případech i nerozpuštěných látek.

8. ZÁVĚRY

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků z PT/CHA/8/2014 – odpadní voda, dále výsledků z PRM VIII/7/09, programů zkoušení způsobilosti pro odpadní vody PT/S/OV/1/2014 a PT/S/OV/2/2014.

Z provedení experimentu lze konstatovat následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je podstatně nižší, než je v současné době udávána laboratořemi,
- obecně se v literatuře uvádí závislost nejistoty na koncentraci cílového analytu. Pro odpadní vody je však situace odlišná vzhledem k variabilitě složení vstupní vody na ČOV. Proto nejistota parametrů stanovených ve vstupní vodě je často vyšší než nejistota stanovená pro stejné parametry na výstupu z ČOV(homogenní vzorek),
- současný legislativní stav je zcela nevyhovující a zbytečně zatěžuje jak oprávněné, tak kontrolní laboratoře. Laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty stanovení, což je znevýhodňuje oproti laboratořím s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“.
- laboratoře v převážné části nemají zpracované nejistoty pro různé koncentrační úrovně analytů.
- nejvyšší nejistoty byly u parametrů celkový fosfor, AOX a často je stejná situace i pro nerozpuštěné látky, kde některé výsledky musely být z dalšího vyhodnocování vyloučeny.

Zjištění:

- celková rozšířená nejistota uváděná akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro odebraný vzorek odpadní vody a pro vzorek odpadní vody, který připravil poskytovatel programu zkoušení způsobilosti. Laboratoře provádějící analýzy tohoto vzorku tedy obecně neuvažují nejistoty odběru vzorků.
- nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá,
- nejistota vypočítaná z mezilaboratorního experimentu i z analýz připraveného homogenního vzorku odpadní vody je pro většinu analytů významně nižší než nejistota uváděná laboratoři,
- pro vzorky vyčištěné odpadní vody na výstupu z ČOV je příspěvek analýzy k celkové nejistotě vyšší než příspěvek odběru vzorku,
- současný systém porovnávání výsledků mezi kontrolní a oprávněnou laboratoří není vhodný, nerespektuje nejistotu měření kontrolní laboratoře a koncentrační závislost nejistoty sledovaných parametrů (především pro nízké koncentrační hodnoty),
- z hlediska dalšího zlepšování laboratoří je vhodné se zaměřit na následující ukazatele: celkový fosfor, AOX a nerozpuštěné látky.

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,
- nejistoty vypočítané s využitím dat z PRM VIII/7/09 a PRM VIII/7/14 velice dobře korelují a jsou tedy použitelné pro reálné stanovení nejistot sledovaných ukazatelů.

V Praze, dne 22. 11. 2014

RNDr. Pavel Kořínek, Ph. D.



9. LITERATURA

- [1] EURACHEM ČR: Kvalimetrie 15, Nejistota měření vyplývající z odběrů, Příručka EURACHEM / CITAC / EUROLAB / Nordtest / UK RSC Analytical Methods Committee, Praha 2008.
- [2] EUROLAB-CZ: Technická zpráva č. 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot, Praha 2008.
- [3] NORDTEST Technical Report 604: Uncertainty from sampling. NORDTEST 2007.
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). 2. vydání, Geneva 1995.
- [5] TNI 01 4109-3, Pokyn pro vyjádření nejistoty měření. ÚNMZ, červen 2011.
- [6] NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories NORDTEST 2003.
- [7] ČSN ISO 21748 – Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a pravdivosti při odhadování nejistoty – ÚNMZ, srpen 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.



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

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

Sample Target: ST _i	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) $2 * (D_{i(1)})^2$	Squares of differences - within groups (of S2) $2 * (D_{i(2)})^2$	Mean of S1 and S2 $\bar{x}_j = \frac{\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}}{2}$	Squares of differences - within groups (of ST) $(D_{i(x)})^2$	Comments: For S1 _i The difference: $D_{i(x)} = x_{i11} - x_{i12} $ $ x_{i12} - x_{i1} $	Comments: For S2 _i The difference: $D_{i(x)} = x_{i21} - x_{i22} $ $ x_{i22} - x_{i2} $	Comments: for ST _i : The difference: $(D_{i(x)}) = \frac{ x_{i1} - x_{i2} }{2}$
	Anal 1 = S1A1 x_{i11}	Anal 2 = S1A2 x_{i12}	Anal 1 = S2A1 x_{i21}	Anal 2 = S2A2 x_{i22}									
1	0.48	0.46	0.5	0.52	0.47	0.51	0.0002	0.0002	0.49	0.0004			
2	0.43	0.44	0.45	0.44	0.435	0.445	5E-05	5E-05	0.44	0.00025			
3	0.34	0.36	0.37	0.4	0.35	0.385	0.0002	0.00045	0.3675	0.00030625			
4	0.4	0.39	0.41	0.39	0.395	0.4	0.0002	0.0002	0.3975	6.25E-06			
5	0.42	0.42	0.4	0.41	0.42	0.405	0	5E-05	0.4125	5.625E-05			
6	0.5	0.4	0.45	0.48	0.45	0.465	0.0005	0.00045	0.4575	5.625E-05			
7	0.37	0.37	0.4	0.42	0.37	0.41	0	0.0002	0.39	0.0004			
8	0.34	0.38	0.41	0.43	0.36	0.42	0.0008	0.0002	0.39	0.0009			
9	0.35	0.37	0.38	0.39	0.36	0.385	0.0002	5E-05	0.3725	0.00015625			
10	0.45	0.44	0.41	0.43	0.445	0.42	5E-05	0.0002	0.4325	0.00015625			

Mean value of all measurement $\bar{X} = 0.415$

Calculation of analytical uncertainty

Sum of Squares $SS_{Anal} = 0.0086$

Degree of freedom $df_{Anal} = 20$

Variance analysed $V_{Anal} = 0.00043$

Standard deviation $SD_{Anal} = 0.0207$

Relativ std. Deviation $RSD_{Anal}(\%) = 5.00$

Calculation of sampling uncertainty

Sum of Squares sampling $SS_{Samp} = 0.00985$

Degree of freedom $df_{Samp} = 10$

Variance sampling $V_{Samp} = 0.0002775$

Standard deviation (if under) $SD_{Samp} = 0.0167$

Relativ std. Deviation $RSD_{Samp}(\%) = 4.01$

Formular used in the calculation of analytical uncertainty

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

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

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

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

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

Formular used in the calculation of sampling uncertainty

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

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

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

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

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

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

N_i=i = number of sample targets
 n_j=j = number of samples collected of each sample target

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



Obr. 1 – příprava vzorku



Obr. 2 – kontrola teploty



Obr. 3 – příprava homogenizátoru



Obr. 4 – příprava kontrolních vzorků



Obr. 5 – příprava kontrolních vzorků



Obr. 6 – distribuce vzorků

	CHSK-Cr				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	18,3	7,5%	12%		
B	21,5	6,4%	15%	3,2	17,3
C	15,0	4,2%	15,0%	-3,3	-18,2
D	20,7	24,8%	30,0%	2,3	12,7
E	22,0	0,0%	19,0%	3,7	20,0

	NL (105 °C)				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	3,7	14,1%	20%		
B	6,7	24,5%	10%	3,0	81,8
C	<5		14,0%		
D	<5		22,0%		
E	3,5	6,5%	17,0%	-0,2	-4,5

	RAS				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	625	2,0%	10%		
B	563,0	6,9%	15%	-61,7	-9,9
C	550,0	1,6%	11,5%	-74,7	-12,0
D	583,8	2,5%	18,0%	-40,8	-6,5
E	567,8	1,0%	10,0%	-56,8	-9,1

	N-NO3-				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	3,69	0,7%	12%		
B	4,0	0,0%	10%	0,31	8,5
C	3,69	3,5%	11,5%	0,01	0,2
D	2,55	5,7%	15,0%	-1,13	-30,7
E	1,55	0,7%	20,0%	-2,14	-58,1

	N-NO2-				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	0,149	0,5%	13%		
B	0,160	0,9%	10%	0,010	6,9
C	0,14	3,6%	12,0%	-0,006	-4,0
D	0,137	2,3%	10,0%	-0,013	-8,4
E	0,167	2,6%	19,0%	0,018	12,1

	N-NH4+				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	3,76	1,3%	13%		
B	4,5	1,70%	20%	0,73	19,3
C	3,93	1,3%	15,0%	0,18	4,7
D	4,89	9,5%	15,0%	1,13	30,1
E	4,86	1,3%	6,0%	1,10	29,3

	N-anorg				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	7,59	0,9%	13%		
B	8,64	0,9%	20%	1,05	13,8
C	7,77	1,7%	15,0%	0,18	2,3
D	7,58	7,5%		-0,01	-0,2
E	6,57	0,9%	16,0%	-1,02	-13,5

	Pcelk				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	1,85	3,0%	16%		
B	1,9	0,4%		0,05	2,9
C	1,8	1,2%	17,0%	-0,09	-4,6
D	1,8	18,8%	20,0%	0,00	-0,2
E	1,9	10,1%	17,0%	0,07	3,6

	AOX				rozdíl x A (%)
	Průměr (mg/l)	RSD (%)	nejistota laboratoře (%)	rozdíl (labx A)	
A	0,025	2,2%	16%		
B	0,040	7,3%	26%	0,015	61,2
C					
D	0,0366	31,3%	15,0%	0,012	49,3
E					
F	0,030	2,6%	20%	0,006	23,0

Vysvětlivky: A = "kontrolní laboratoř"

červeně jsou označeny výsledky, které jsou vyšší než nejistota udávaná laboratoří
 zvýrazněny jsou výsledky, kdy rozdíl je více než 30% = cílový stav pro rozporování výsledků při novelizaci nařízení pro poplatky

počet rozporovaných výsledků dle 293/2002:

6

počet rozporovaných výsledků dle NV 143/2012:

12



CSlab, spol. s r.o.
Bavorská 856/14, Praha 5
 PSČ: 155 00
 e-mail: cslab@cslab.cz

tel: 224 453 124
 fax: 224 452 124
<http://www.cslab.cz>



Kontrolní list pro odběr KALU z ČOV – PT/S/O/2/2014 (PT2)

Kontroloval: (Titul, jméno a příjmení)	1. 2.
Definice odběrového místa:	16. - 17. září 2014 Čistírna odpadních vod Liberec
Datum posouzení/odběru:	16. - 17. září 2014

Identifikace odběrové skupiny				
Název subjektu:				
Registrační číslo subjektu:				
Zařazení OS v rámci organizace	<input type="checkbox"/>	Samostatná OS	<input type="checkbox"/>	OS součástí laboratoře
Akreditace ČIA	<input type="checkbox"/>	Jen OS	<input type="checkbox"/>	Laboratoř i OS
	<input type="checkbox"/>	Jen laboratoř	<input type="checkbox"/>	Bez akreditace
Členové OS: (Titul, jméno, příjmení, funkce/pracovní zařazení)				
Způsob a četnost školení OS: <i>(nutnost prokázání proškolení, v opačném případě připomínka – i interní školení v posledních 3 letech)</i>				
Kopie certifikátu, záznamu o proškolení - součástí kontrolované dokumentace:	<input type="checkbox"/>	ANO	<input type="checkbox"/>	NE

Dokumentace související s odběrem vzorků				
Je SOP k dispozici při odběru?	<input type="checkbox"/>	ANO	<input type="checkbox"/>	NE
Je OS s obsahem SOP seznámena?	<input type="checkbox"/>	ANO	<input type="checkbox"/>	NE
Má SOP zjevné nedostatky?	<input type="checkbox"/>	ANO	<input type="checkbox"/>	NE
Jaké:				
Je SOP pravidelně revidována?	<input type="checkbox"/>	ANO	<input type="checkbox"/>	NE
Jsou v SOP zapracovány normy ČSN EN ISO 5667-1; ČSN EN ISO 5667 -13; a další relevantní předpisy (např.: ČSN EN 16 179 Kaly, upravený bioodpad a půdy - návod na úpravu vzorků; Metodický pokyn MŽP ČR ke vzorkování odpadů- Věstník MŽP ČR č.6/2008; ČSN EN ISO 5667-15; AHEM 1/2008; Vyhl. č.428/2001Sb.; Vyhl.č.382/2001Sb.; zákon č.156/1998Sb. ve znění zákona č.9/2009Sb.)				
ANO	<input type="checkbox"/>	NE	<input type="checkbox"/>	Jiné:
Jsou v rámci SOP zpracovány zásady bezpečnosti práce?				
ANO	<input type="checkbox"/>	NE	<input type="checkbox"/>	Popsáno jinde:

Ukazatel		Průměr*	Robustní** průměr	Vztažná hodnota	Směrodat.* odchyška	[%]	Robustní** odchyška	[%]	Minim.	Maxim.	Toleran. [%]
pH VOA	[-]	7,2	7,2	7,2	0,2	2,8	0,2	2,8	6,8	7,6	±0,4
BSK-5 VOA	[mg/l]	2,13	2,13	2,13	0,63	29,6	0,71	33,3	1,07	3,2	±50
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	19,0	19,2	19,2	2	10,5	2,1	10,9	13,4	25	±30
NL VOA	[mg/l]	3,3	2,3	-	-	-	-	-	méně než 5 mg/l		
RAS VOA	[mg/l]	298	297	297	23	7,7	17	5,7	252	342	±15
N celkový VOA	[mg/l]	10,78	10,67	10,67	0,86	8,0	0,74	6,9	8,54	12,80	±20
N anorganický VOA	[mg/l]	9,47	9,45	9,45	0,47	5,0	0,48	5,1	7,56	11,34	±20
N - NH4 VOA	[mg/l]	0,153	0,148	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO2 VOA	[mg/l]	0,014	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO3 VOA	[mg/l]	9,45	9,38	9,38	0,54	5,7	0,39	4,2	7,5	11,26	±20
P celkový VOA	[mg/l]	0,54	0,52	0,52	0,06	11,1	0,03	5,8	0,36	0,68	±30
AOX VOA	[μg/l]	50	50	50	7	14,0	7	14,0	35	65	±30
TOC VOA	[mg/l]	6,3	6,3	6,3	0,8	12,7	0,8	12,7	4,4	8,2	±30
Teplota vzorku A po odběru	[° C]	14,0	14,7	-	3,6	25,7	2,1	14,3	-	-	-
pH VOB	[-]	7,1	7,1	7,1	0,2	2,8	0,1	1,4	6,7	7,5	±0,4
BSK-5 VOB	[mg/l]	2,28	2,28	2,28	0,56	24,6	0,63	27,6	1,14	3,42	±50
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	19,8	19,6	19,6	2,1	10,6	1,6	8,2	13,7	25,5	±30
NL VOB	[mg/l]	3,1	3,0	-	1,4	45,2	1,3	43,3	méně než 5 mg/l		
RAS VOB	[mg/l]	282	283	283	20	7,1	15	5,3	241	325	±15
N celkový VOB	[mg/l]	11,16	11,00	11,00	0,89	8,0	0,65	5,9	8,80	13,20	±20
N anorganický VOB	[mg/l]	9,61	9,61	9,61	0,42	4,4	0,38	4,0	7,69	11,53	±20
N - NH4 VOB	[mg/l]	0,152	0,119	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO2 VOB	[mg/l]	0,016	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO3 VOB	[mg/l]	9,54	9,54	9,54	0,41	4,3	0,42	4,4	7,63	11,45	±20
P celkový VOB	[mg/l]	0,45	0,44	0,44	0,07	15,6	0,05	11,4	0,31	0,57	±30
AOX VOB	[μg/l]	48	48	48	9	18,8	9	18,8	34	62	±30
TOC VOB	[mg/l]	6,3	6,3	6,3	1	15,9	1,1	17,5	4,4	8,2	±30
Teplota vzorku B po odběru	[° C]	9,8	9,3	-	3,5	35,7	3	32,3	-	-	-
pH VOC	[-]	7,2	7,2	7,2	0,1	1,4	0,1	1,4	6,8	7,6	±0,4
BSK-5 VOC	[mg/l]	1,79	1,78	1,78	0,38	21,2	0,3	16,9	0,89	2,67	±50
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	19,2	19,1	19,1	2,4	12,5	0,8	4,2	13,4	24,8	±30
NL VOC	[mg/l]	3,8	3,3	-	2,4	63,2	1,6	48,5	méně než 5 mg/l		
RAS VOC	[mg/l]	283	284	284	25	8,8	24	8,5	241	327	±15
N celkový VOC	[mg/l]	11,06	10,96	10,96	0,96	8,7	0,89	8,1	8,77	13,15	±20
N anorganický VOC	[mg/l]	9,55	9,51	9,51	0,4	4,2	0,19	2,0	7,61	11,41	±20
N - NH4 VOC	[mg/l]	0,094	0,062	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO2 VOC	[mg/l]	0,009	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO3 VOC	[mg/l]	9,50	9,47	9,47	0,37	3,9	0,27	2,9	7,58	11,36	±20
P celkový VOC	[mg/l]	0,43	0,44	0,44	0,06	14,0	0,05	11,4	0,31	0,57	±30
AOX VOC	[μg/l]	48	46	46	7	14,6	5	10,9	32	60	±30
TOC VOC	[mg/l]	6,1	6	6	0,9	14,8	0,8	13,3	4,2	7,8	±30
Teplota vzorku C po odběru	[° C]	9,2	8,8	-	3,6	39,1	2,5	28,4	-	-	-
pH - KV	[-]	6,9	7,0	7,0	0,1	1,4	0,1	1,4	6,6	7,4	±0,4
CHSK-Cr - KV	[mg/l]	18,0	18,1	18,1	2,2	12,2	2,2	12,2	12,7	23,5	±30
RAS - KV	[mg/l]	295	296	296	20	6,8	15	5,1	252	340	±15
N celkový - KV	[mg/l]	10,94	10,84	10,84	0,96	8,8	0,87	8,0	8,67	13,01	±20
N anorganický - KV	[mg/l]	9,44	9,47	9,47	0,37	3,9	0,42	4,4	7,58	11,36	±20
N - NH 4 KV	[mg/l]	0,137	0,098	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO2 KV	[mg/l]	0,014	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
N - NO3 KV	[mg/l]	9,38	9,41	9,41	0,36	3,8	0,42	4,5	7,53	11,29	±20
P celkový KV	[mg/l]	0,53	0,52	0,52	0,05	9,4	0,03	5,8	0,36	0,68	±30

Označení PT: PT/S/OV/2/2014 (PT1)

Ukazatel: P celkový VOC [mg/l]

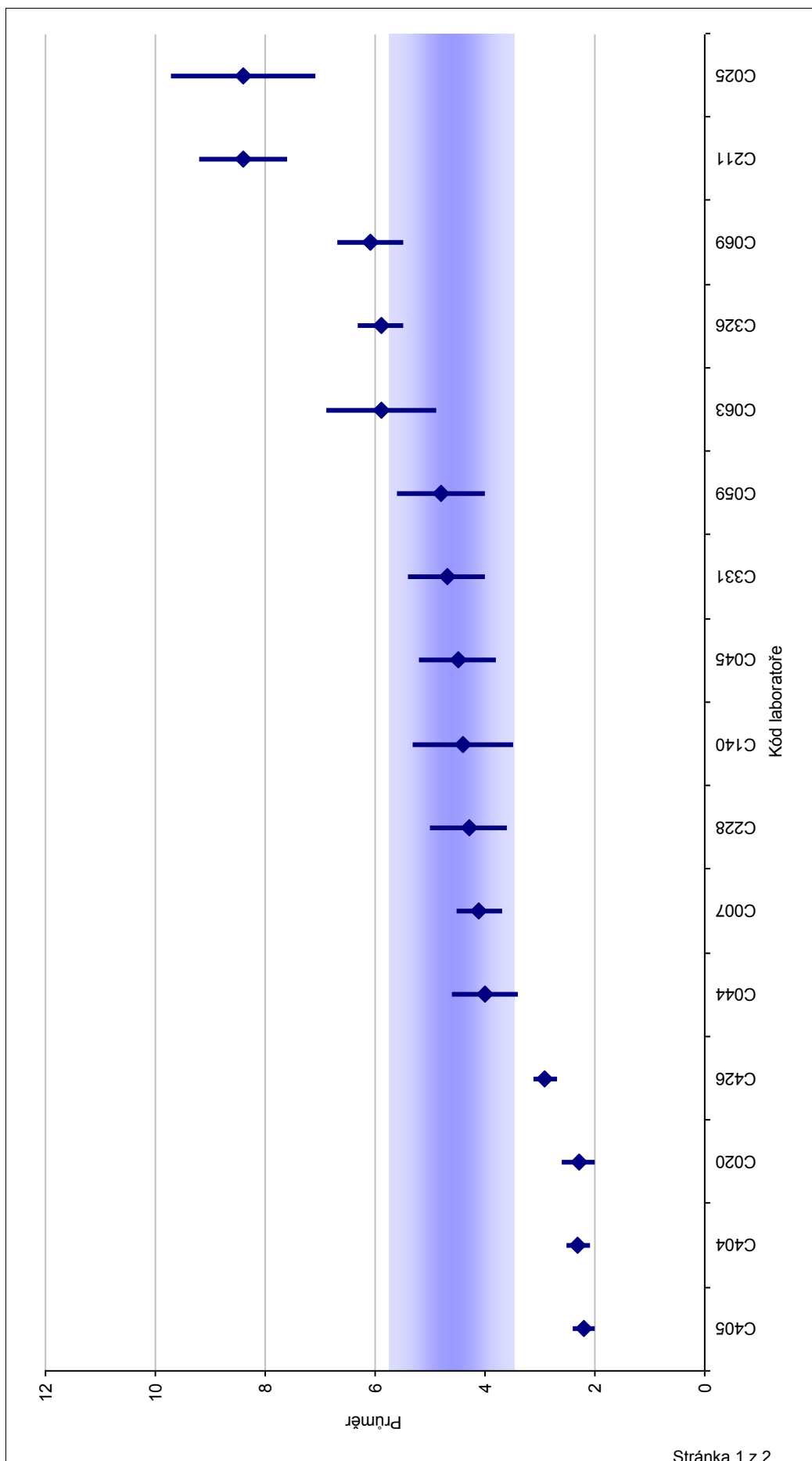
Počet laboratoří, které dodaly výsledky: 16

Minimum a maximum naměřených hodnot: 2,2 - 8,4 mg/l

Minimum a maximum pro udělení Osvědčení: 3,5 - 5,8 mg/l

Robustní průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků: 4,6 mg/l

Vztažná hodnota: 4,6 mg/l



Označení PT:	PT/S/OV/2/2014 (PT1)	
Ukazatel:	P celkový VOC [mg/l]	
Počet laboratoří, které dodaly výsledky:	16	
Minimum a maximum naměřených hodnot:	2,2 - 8,4	mg/l
Minimum a maximum pro udělení Osvědčení:	3,5 - 5,8	mg/l
Robustní průměr bez odlehlých výsledků:	4,6	mg/l
Vztažná hodnota:	4,6	mg/l

