

# **Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2019**

## **Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu**

**Číslo úkolu: VII/7/19**

**Název úkolu: Nejistoty měření ukazatelů surové a povrchové vody včetně vzorkování**

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

**Řešitel: CSlab spol. s r.o., Bavorská 855, 155 00 Praha 5**

**Vypracovala: Ing. Alena Nižnanská .....**  
podpis

**Datum:** 12. listopadu 2019

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

## 1. OBSAH

1. Obsah	2
1.1. Seznam použitých zkratk	2
2. Úvod	3
3. Popis řešeného úkolu	4
4. Provedení experimentu	9
4.1. Mezilaboratorní porovnání	12
4.2. Experiment	12
4.3. Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání	12
5. Dosažené výsledky	14
6. Čerpané náklady na úkol	16
7. Závěr	17
8. Literatura	18
9. Přílohy	19
Příloha 1 - Kalkulační list včetně příloh	
Příloha 2 - Osvědčení o akreditaci CSLab spol. s r.o.	
Příloha 3 - Validace softwaru	
Příloha 4 - Fotodokumentace – řeka Úslava	
Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/S/SP/1/2019, PT/CHA/4/2019, PT/SP/1/2005-2019	
Příloha 6 - Protokol o uchovávání a přípravě vzorků	
Příloha 7 – Zprava o přípravě vzorků	
Příloha 8 – Vyhodnocení odběrových skupin	

### 1. 1 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
RM	referenční vzorek (kontrolní vzorky)
CTS	mezilaboratorní porovnávání odběrů
SPT	zkoušení způsobilosti pro odběr vzorků
RANOVA	robustní analýza rozptylu
ANOVA	analýza rozptylu
EQA	externí prokazování kvality
OS	odběrová skupina
TOC	celkový organický uhlík

## 2. ÚVOD

Problematika odhadu nejistot surové a povrchové vody zajímá zkušební laboratoře. Důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů, právních předpisů a zákazníků.

Nejistoty měření jsou aktuálnější pro zkušební laboratoře s ohledem na dvě nové normy: ČSN EN ISO 5667-6 Návod pro odběr vzorků z řek a potoků (2017) a ČSN ISO 5667-4 Návod pro odběr vzorků z jezer a vodních nádrží (2018) a se zavedením normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří, ve které je odst. 7.6.1 uvedeno: Laboratoře musí identifikovat příspěvky k nejistotě měření. Při vyhodnocování nejistoty měření se za použití vhodných metod analýzy musí vzít v úvahu **všechny příspěvky**, které jsou významné, včetně těch, které **vyplývají z odběru vzorků**.

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 a není využíváno reálných hodnot nejistot.

Řešení odhadu reálných hodnot dosahovaných nejistot při analýze vzorků životního prostředí je náročným úkolem a metodika cíleného mezilaboratorního experimentu je efektivní cestou, jak takové odhady hodnot nejistot měření včetně vzorkování získat.

Úkol Programu rozvoje metrologie 2019 se zabýval odhadem reálně dosahovaných nejistot měření a odhadem cílových nejistot u ukazatelů povrchové a surové vody, a to včetně vzorkování.

Jednalo se o následující ukazatele:

- ukazatele měřené na místě – rozpuštěný kyslík, teplota, pH, konduktivita, zákal a barva  
- vybrané ukazatele z Přílohy č. 9 a 13 k vyhlášce č 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb, o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů., a to chemická spotřeba kyslíku manganistanem, chemická spotřeba kyslíku dichromanem, biochemická spotřeba kyslíku, celkový fosfor, celkový dusík, dusičnanový dusík, chloridy, sírany, vápník, hořčík, železo, mangan, dusičnanový dusík, celkový organický uhlík, pH, konduktivita, zákal, barva. Tyto byly měřené v laboratoři.

Řešení tohoto úkolu si vyžaduje legislativa v oblasti životního prostředí, a to vyhláška č. 448/2017, kterou se mění vyhláška č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb, o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů. Tato nabyla účinnosti 1. 1. 2018.

Pro metodiku ukazatelů povrchové a surové vody nejistot vzorkování a zpracování výsledků využíváme mezinárodní a české dokumenty [ [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9].

Výsledky úkolu je možno využít:

1. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
2. Zkušební laboratoře při vyhodnocení svých nejistot měření při přechodu **na novou normu ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 (bod 7. Požadavky na proces)** a k sjednocení nejistot zkušebních laboratoří, protože zjišťování nejistot včetně vzorkování je pro laboratoře neúměrně ekonomicky náročné.
3. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů surové a povrchové vody 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.

V současnosti existují dva hlavní přístupy k odhadům nejistoty [1]. První z nich, nazývaný jako empirický (experimentální, retrospektivní či shora – dolů – níže označen B1, B2 B3), opakuje do jisté míry celý proces měření pro získání přímého odhadu nejistoty finálního výsledku měření. Druhý z nich (níže označen A), většinou nazývaný jako modelový (teoretický, prediktivní či zdola - nahoru), má za cíl kvantifikovat všechny zdroje nejistoty odděleně a zkombinovat je za pomoci daného modelu. Oba přístupy se vzájemně nevylučují a lze je v případě potřeby úspěšně aplikovat společně za účelem studování jednoho měřicího systému.

Empirické přístupy jsou tedy 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:

#### **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.

#### **B1. 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.

#### **B2. Přístup s mezilaboratorní validací**

Hlavní zdroje variability se mohou stanovit v mezilaboratorních studiích, jak se uvádí v ČSN ISO 5725. Ta uvádí odhady opakovatelnosti (směrodatná odchylka opakovatelnosti  $s_r$ ), reprodukovatelnosti (směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_R$ ) a vychýlení metody (bias).

#### **B3. 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.

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 vychýlení reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii.

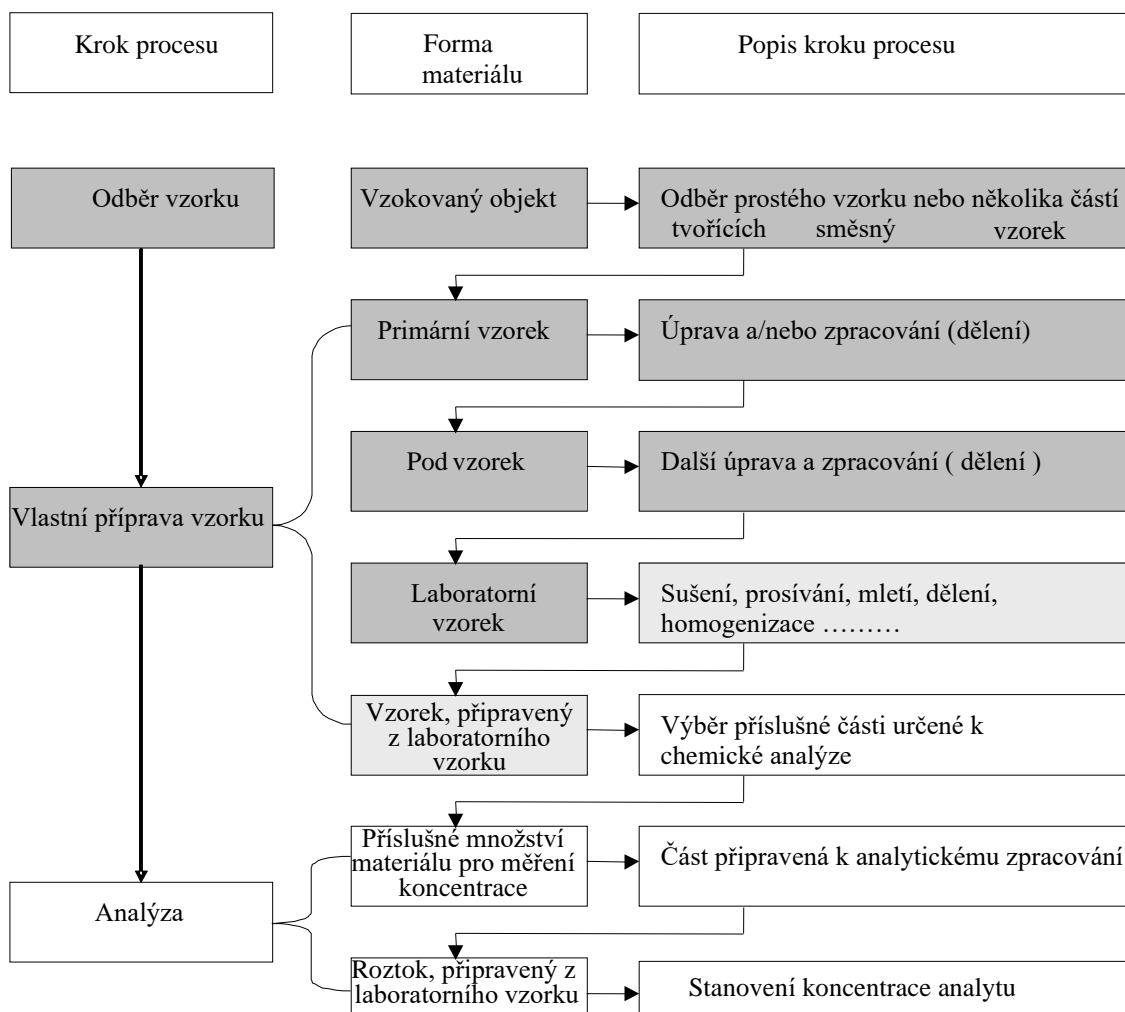
Dále mohou u více cyklů vychýlení výsledků laboratoře od vztažné hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře [8].

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. Problematice nejistot měření vznikajících při vzorkování se již delší dobu věnuje společný výbor sdružení EURACHEM, EUROLAB, CITAC a Nordtest. Výsledkem společné práce je dokument [1].

Jakým příspěvkem ovlivní nejistota odběru vzorku celkovou nejistotu měření a především, jak ji optimálně stanovit? Nutno konstatovat, že zcela univerzální postup prozatím neexistuje. Vždy se jedná o přiblížení teoretické hodnotě, stejně tak, jako v analytické chemii [1] (viz tabulka 1, 2, 3).

Tabulka 1: Diagram procesu měření



Tabulka 2: Možné zdroje nejistoty odběru a přípravy vzorků

Odběr vzorku	Příprava vzorku
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Heterogenita (či nehomogenita)</li> <li>- Efekt strategie odběru vzorku (např. náhodný, stratifikovaný náhodný, proporcionální, atd.)</li> <li>- Vlivy pohybu vzorkovaného množství (zvláště volba hustoty)</li> <li>- Fyzikální vlastnosti vzorku (pevný, kapalný, plynný)</li> <li>- Vlivy teploty a tlaku</li> <li>- Vlivy odběru vzorku na složení (např. různá adsorpce ve vzorkovaném systému)</li> <li>- Přeprava a uchování vzorku</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Homogenizace a/nebo příprava podvzorku</li> <li>- Sušení</li> <li>- Mletí</li> <li>- Rozpouštění</li> <li>- Extrakce</li> <li>- Kontaminace</li> <li>- Derivatizace (chemické vlivy)</li> <li>- Chyby ředění</li> <li>- (Před-) Koncentrování</li> <li>- Speciační efekty</li> </ul>

Tabulka 3: Příspěvky nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu	
	<i>Náhodný (preciznost)</i>	<i>Systematický (vychýlení)</i>
<b>Analýza</b>	Analytická variabilita (kombinace příspěvků na základě náhodných vlivů - např. duplicitní analýzy)	Analytická systematická chyba (kombinovaný vliv více zdrojů vychýlení - např. certifikované referenční materiály)
<b>Odběr vzorku</b>	Variabilita odběru vzorku (daná hlavně heterogenitou a odchylkami - duplicitní vzorky)	Vychýlení odběru vzorků (kombinovaný vliv výběru vzorku či odchylek obsluhy - referenční vzorkovaný objekt, odběrové testy vedené více organizacemi)

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.

### Statistický model pro empirický odhad nejistoty

K návrhu zkušebních metod pro empirický odhad nejistoty je třeba mít statistický model [1] popisující vztah mezi měřenou a pravou hodnotou koncentrace analytu. Tento model pro náhodné vlivy bere v potaz jedno měření analytické koncentrace ( $x$ ) na jednom vzorku (směsném či jednoduchém) v rámci jednoho vzorkovaného objektu:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde  $X_{skut.}$  je skutečná hodnota koncentrace analytu, reprezentující vzorkovaný objekt (tedy ekvivalent pro hodnotu měřené veličiny). Příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{odb.}$ , zatímco celkový příspěvek chyby analýzy je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{analýzy}$ .

Při zkoumání jednoho vzorkovaného objektu (pokud jsou zdroje variability nezávislé) platí pro rozptyl měření  $\sigma^2_{měření}$

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

kde  $\sigma^2_{odb.}$  je rozptyl “mezi-vzorky” v rámci jednoho objektu (převážně způsobená heterogenitou analytu) a  $\sigma^2_{analýzy}$  je rozptyl “mezi-analýzami” v rámci jednoho vzorku.

Při použití statistických odhadů výběrového rozptylu ( $s^2$ ) k aproximaci těchto parametrů dostaneme

$$s^2_{měření} = s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}$$

Standardní nejistota ( $u$ ) lze odhadnout pomocí  $s_{měření}$ , tedy výpočtem

$$u = s_{měření} = \sqrt{s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}} \quad (1)$$

Variabilita způsobená fyzikální přípravou vzorku může být zahrnuta do variability vzorkování nebo ji lze v případě potřeby vyjádřit zvláštním členem.

Při hodnocení více vzorkovaných objektů musí být model rozšířen následovně:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{objektu} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde výraz  $\varepsilon_{objektu}$  představuje variabilitu koncentrace mezi objekty a má rozptyl  $\sigma^2_{mezi-objekty}$ .

Vhodným provedením ANOVA získáme odhad rozptylů  $\sigma^2_{mezi-objekty}$ ,  $\sigma^2_{odb.}$  a  $\sigma^2_{analýzy}$  a nejistota se odhadne stejně jako předtím s použitím rovnice.

Celkový rozptyl  $\sigma^2_{celková}$ , vyjádřený rovnicí

$$\sigma^2_{celková} = \sigma^2_{mezi-objekty} + \sigma^2_{odb.} + \sigma^2_{analýzy}$$

je též užitečným parametrem při určování vhodnosti měření pro daný účel. Z praktických důvodů jsou rozptyly souboru nahrazeny jejich výběrovými odhady  $s^2$  což poskytuje:

$$s^2_{celková} = s^2_{mezi-objekty} + s^2_{odb.} + s^2_{analýzy} \quad (2)$$

### Empirický odhad přístup

Pro odhad nejistoty v rámci empirického přístupu lze použít čtyři typy metod (Tabulka 4).

Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Odběr		Měření	
				Preciznost	Vychýlení	Preciznost	Vychýlení
1	Duplicitní vzorky	Jeden	Stejná	Ano	Ne	Ano	Ne <sup>1</sup>
2	Různé techniky odběru	Jeden	Různá	mezi technikami odběru		Ano	Ne <sup>1</sup>
3	Odběr dvou a více skupin (CTS)	Více vzorkařů	Stejná	mezi vzorkaři		Ano	Ano <sup>2</sup>
4	MPO (SPT)	Více vzorkařů	Různá	mezi technikami odběru + mezi vzorkaři		Ano	Ano <sup>2</sup>

Poznámky:

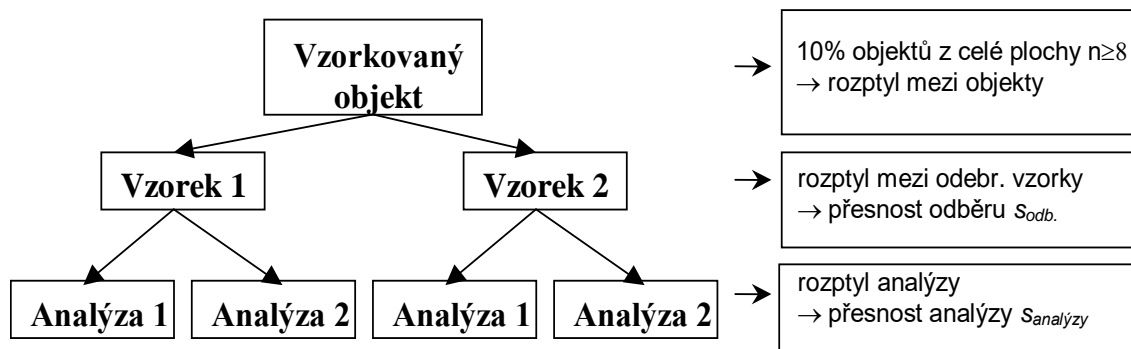
- 1) – zařazením certifikovaného referenčního materiálu pro analýzu je možno určit odchylku analýzy
- 2) – vychýlení analýzy je částečně nebo zcela zahrnuta účastí více laboratoří v mezilaboratorní studii

- 1) duplicitní metoda (metoda duplicitních odběrů) – nejjednodušší a nejlevnější
- 2) vzorkař používá různé techniky odběru, lze vychýlení mezi nimi snadno rozpoznat
- 3) více vzorkařů používá stejnou techniku odběru (odpovídá mezilaboratornímu odběru – CTS či

testu výkonnosti metody), může pak být vychýlení mezi vzorkaři rozpoznáno a zahrnuto do odhadu nejistoty

- 4) různí vzorkaři kvalifikovaně vyberou a použijí různé techniky odběru, podle jejich profesionálního úsudku nejvhodnější pro daný účel - odpovídá mezilaboratornímu porovnání odběrů - MPO), může pak být jakékoliv vychýlení vzorkování, způsobené buď technikou odběru či vzorkařem, rozpoznáno a zahrnuto v odhadu nejistoty.

Obrázek 1: Vyvážená strategie odběru vzorku



Hodnoty  $s_{odb.}$  a  $s_{analýzy}$  z analýzy rozptylu (ANOVA) jsou odhady preciznosti odběru, respektive preciznosti analýzy. Náhodnou složku nejistoty měření získáme kombinací těchto dvou odhadů (rovnice 1). Pro získání rozšířené nejistoty (např. přibližně 95% úroveň spolehlivosti) je třeba tuto hodnotu vynásobit koeficientem rozšíření 2. Rozšířenou nejistotu pak spočítáme jako

$$U = 2s_{měření} \quad (3)$$

$U$  lze též vyjádřit relativně k uváděné hodnotě  $x$  a vyjádřit ji v procentech jako relativní rozšířenou nejistotu  $U'$ :

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

Relativní nejistota je zde vhodnější než ta standardní. Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{odb.}' = 100 \frac{2s_{odb.}}{x} \%$$

Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{analýzy}' = 100 \frac{2s_{analýzy}}{x} \%$$

### Řízení kvality odběru vzorků

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

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



$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad (6)$$

kde  $U$  je rozšířená nejistota,  $k$  je koeficient rozšíření,  $u$  je kombinovaná standardní nejistota,  $u(Rw)$  je směrodatná odchylka reprodukovatelnosti samotné laboratoře získaná z údajů řízení kvality,  $u(bias)$  je složka nejistoty, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře, vyjádřené z údajů PT,  $RMS_{bias}$  je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení,  $u(C_{ref})$  je průměrná nejistota přiřazených hodnot.

Kontrolování odhadu nejistoty lze pomocí výsledků z PT lze provádět použitím  $\zeta$  a čísla  $E_n$  dle následujících rovnic:

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

$$E_n = \frac{x - x_a}{U(x)^2 + U(x_a)^2} \quad (8)$$

kde  $x_a$  je přiřazená hodnota,  $x$  je výsledek laboratoře,  $u$  je standardní nejistota, rozšířená nejistota  $U$ . Skóre  $\zeta$  je nejhodnější 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.

Účastníci PT při vzorkování surové a povrchové vody musí vycházet i z platných norem a právních předpisů. V této oblasti odběrové skupiny využívají dvě nové normy: ČSN EN ISO 5667-6 Návod pro odběr vzorků z řek a potoků (2017) a ČSN ISO 5667-4 Návod pro odběr vzorků z jezer a vodních nádrží (2018).

#### 4. PROVEDENÍ EXPERIMENTU

CSlab spol. s r. o. je akreditovaný poskytovatel zkoušení způsobilosti Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. (Příloha 2) a mezi akreditované programy patří program Vzorkování surové a povrchové vody (od roku 2011).

Laboratoře jsou informovány elektronicky o plánovaných programech PT a veškeré údaje o programech PT jsou uveřejněny na jejich internetových stránkách [www.cslab.cz](http://www.cslab.cz). Odborným garantem tohoto PT je Ing. Pavel Bervic (AQUATEST, a.s.) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol s r.o. ).

CSlab, spol. s r.o. pořádá programy zkoušení způsobilosti pro odběry vzorků surové a povrchové vody od roku 2005. Realizované programy: PT/S/SP/1/2005 Želivka, PT/S/SP/2/2005 Úpravna vody Štítary, PT/S/SP/1/2006 – řeka Jizera – ÚV Sojovice, PT/S/SP/1/2010 – řeka Jizera – ÚV Sojovice, PT/S/SP/1/2011 – řeka Dyje – profil Ladná, PT/S/SP/1/2012 – řeka Sázava, obec Buda, Horka II, PT/S/SP/1/2014 – Zvole, Žďár nad Sázavou, PT/S/SP/1/2016 – řeka Jizera – ÚV Sojovice, PT/S/SP/1/2019 – řeka Úslava, zámek Kozel.

Uspořádání takovéto akce je velmi organizačně a finančně náročné.

Pro experiment v roce 2019 byla vybrána řeka Úslava (21,8 km - silniční most) v areálu zámku Kozel, Štáhlavy, okres Plzeň-město, Plzeňský kraj na návrh Povodí Vltavy, státní podnik.

Experiment byl realizován 17. 6. a 18. 6. 2019 za účasti 33 odběrových skupin. Účastníci odebrali vzorky přímo z řeky (ze břehu či můstku).

Přípravou referenčního materiálu (kontrolní vzorky) byly pověřeny Pražské vodovody a kanalizace, a.s., které pro CSlab spol. s r.o. připravují vzorky ke zkoušení způsobilosti v této oblasti. Koncentrace vybraných ukazatelů byly navrženy tak, aby odpovídaly koncentracím v řece. Pro přípravu referenčního vzorku (kontrolních vzorků) byly použity pevné standardy s čistotou minimálně p.a. a komerční roztoky standardů s definovanou koncentrací (Příloha 6 a 7)

Program vzorkování povrchové a surové vody zahrnoval:

1. Posuzování dokumentace a připravenosti k odběru, hodnocení dokumentace účastníka, techniky odběru a hodnocení odběru (17. 6. 2019).

2. Terénní měření odebraného vzorku (rozpuštěný kyslík, teplota, pH, konduktivita, zákal a barva), měření referenčního vzorku na místě odběru pro stanovení pH a konduktivity (17. 6. 2019)

3. Společný odběr vzorku 18. 6. 2019

- terénní měření (rozpuštěný kyslík, teplota, pH, konduktivita, zákal a barva)

- analýza odebraných vzorků v laboratoři (pH, konduktivita, BSK<sub>5</sub>, CHSK<sub>Cr</sub>, CHSK<sub>Mn</sub>, P<sub>celk</sub>, dusičnanový dusík, celkový dusík, chloridy, sírany, vápník, hořčík, železo, mangan, TOC, barva, zákal)

4. Analýza dodaných vzorků poskytovatelem v laboratoři účastníků (18. 6. 2019)

Každá odběrová skupina obdržela 18. 6. 2019 od poskytovatele PT referenční vzorek (kontrolní vzorky) pro stanovení vybraných ukazatelů v laboratoři (BSK<sub>5</sub>, CHSK<sub>Cr</sub>, CHSK<sub>Mn</sub>, P<sub>celk</sub>, celkový dusík, železo, mangan).

Součástí programu vzorkování je kromě hodnocení vlastního odběru i hodnocení připravenosti odběrových skupin (OS) k odběru vyškolenými posuzovateli. Součástí tohoto hodnocení byla kontrola dokumentace, plánu a záznamu o odběru, standardních operačních postupů, další vzdělávání, znalosti legislativy a postupů odběrů vzorků surových a povrchových vod, vybavení OS a úpravy vzorku provedené na lokalitě, uložení, přeprava vzorku do laboratoře a předání vzorku. Posuzovatele vše zaznamenávali do kontrolních listů, které sloužily k vyhodnocení úspěšnosti práce odběrových skupin. Hodnocení OS je uvedeno ve zprávě k tomu PT a v Příloze 8 této zprávy.

Při vlastním hodnocení odběru surové a povrchové vody se posuzuje především několik stěžejních kroků:

- Plán vzorkování, standardní operační postup, záznam o odběru
- Postup pro odběr vzorku provedený účastníkem
- Terénní měření
- Úprava vzorku provedená na lokalitě
- Uložení a přeprava vzorku do laboratoře.

Všechny tyto faktory mohou velmi významně ovlivnit výsledek vlastní analýzy prováděné v laboratoři, a proto obdržela každá z odběrových skupin i referenční vzorek (kontrolní vzorky).

V rámci akce se konalo školení vzorkařů na téma Vzorkování povrchových a surových vod (17. 6. 2019 v hotelu PURKMISTR v Plzni).

V měsíci dubnu až červenu se uskutečnil ještě jeden program PT/CHA/4/2019 (PT31) Vybrané ukazatele jakosti vody. Výsledky tohoto programu budou také využity při výpočtech (Příloha 5).

V tomto PT laboratoře obdržely k analýze ideální homogenní vzorek vody, kde nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou stejně jako u referenčního materiálu

(kontrolních vzorků) v rámci PT/S/SP/1/2019. Oproti tomu je při odběru PT/S/SP/1/2019 v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku, protože laboratoře provádějí odběr a zpracování vzorku. Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky jsou odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku).

Obrázek č. 1 Vzorkovací místo



Obrázek č. 2 Vzorkování - posuzování



Obrázek č. 3 Vzorkování



Obrázek č. 4 Vzorkování



Obrázek č. 5 Terénní měření vzorků



Obrázek č. 6 Úprava vzorků





Obrázek č. 7 Distribuce referenčního vzorku



#### 4.1 MEZILABORATORNÍ POROVNÁVÁNÍ

- Pro hodnocení byla použita norma ČSN ISO 5725. Z dodaných výsledků byl vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Grubbsův test.

- Pro hodnocení byla také použita norma ČSN ISO 13528 Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním:2017. Byl vypočítán robustní průměr a robustní směrodatná odchylka a pro vyloučení odlehlých hodnot použit Hamplův test.

##### Určení vztažné hodnoty

Za vztažnou hodnotu byl u všech ukazatelů považován robustní průměr po vyloučení odlehlých výsledků a u kontrolních vzorků koncentrace použitého standardu.

Takto byly vyhodnoceny programy PT/CHA/4/2019 a PT/S/SP/1/2005 - 2019 (Příloha 5).

#### 4.2 EXPERIMENT

Pro výpočet parametrů experimentů byl použit postup uvedený v literatuře [5] - ANOVA i pomocí programu RANOVA [1]

<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>.

Validace softwaru je uvedena v příloze 3.

#### 4.3 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ Z MEZILABORATORNÍHO POROVNÁNÍ

Pro vytvoření robustní datového souboru nejistot analytických postupů prováděných v laboratoři byla využita také data z PT/CHA/4/2019 Vybrané ukazatele základního chemického rozboru a z programů vzorkování z let 2005 až 2019. Tímto postupem vznikne unikátní soubor dat velkého počtu laboratoří využívajících různé techniky analýz.

Pro další vyhodnocení byl na základě testovacích souborů vybrán variační koeficient reprodukovatelnosti -  $V_{CR}$ .

Pro kontrolu reálnosti průměrných nejistot uváděných laboratoří lze použít rozdíl 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 surových a povrchových vod. Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o.

Je využito vztahu:

$$V_{CR}^2 = U^2_{\text{odběru}} + U^2_{\text{analýzy}} \quad (9)$$

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.

## 5. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky experimentů a výsledky z PT.

Výsledky obou experimentů byly vypočítány podle statistik – ANOVA a robustní ANOVA – RANOVA, dále výsledky jsou uvedeny ve zprávách z PT.

Tabulka 5: Výsledky experimentu – ANOVA

Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
pH	[-]	7,65	7,64	4,38	0,66	4,43
Konduktivita	[mS/m]	36,7	36,5	6,59	1,28	6,71
BSK-5	[mg/l]	3,5	3,4	22,75	10,27	24,96
CHSK-Cr	[mg/l]	28,8	28,8	20,67	9,72	22,84
CHSK-Mn	[mg/l]	7,91	7,99	17,48	4,68	18,09
Celkový fosfor	[mg/l]	0,29	0,29	23,41	6,51	24,30
Dusičnanový dusík	[mg/l]	1,2	1,25	17,64	13,59	22,21
Celkový dusík	[mg/l]	2,6	2,6	21,28	11,14	24,02
Chloridy	[mg/l]	29,8	29,9	15,02	4,12	15,57
Sírany	[mg/l]	35,7	36,0	17,96	8,15	19,73
Vápník	[mg/l]	35,6	35,9	18,53	5,99	19,48
Hořčík	[mg/l]	10,2	10,2	13,09	7,81	15,24
Železo	[mg/l]	0,47	0,48	31,28	8,06	32,31
Mangan	[mg/l]	0,25	0,25	22,03	13,61	25,89
TOC	[mg/l]	10,3	10,2	25,92	4,11	26,24
Barva	[mg/l Pt]	32	31	19,16	18,29	26,48
Zákal ZFn	[ZFn]	12,8	12,8	17,09	16,22	23,46
Teplota (terénní měření)	[° C]	19,2	19,2	0,71	3,27	3,34
Rozpuštěný kyslík (terénní měření)	[mg/l]	6,97	7,04	6,91	4,58	8,29
pH (terénní měření)	[-]	7,57	7,56	1,55	1,59	2,22
Konduktivita (terénní měření)	[mS/m]	37,0	37,1	2,22	2,28	3,18
Zákal ZFn (terénní měření)	[ZFn]	12,0	12,1	12,45	6,81	14,19

\* ČSN ISO 13528, Hamplovův test, \*\* koncentrace vypočítána z ANOVY

Tabulka 6: Výsledky experimentu – RANOVA

Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
pH	[-]	7,65	7,64	2,91	0,54	2,96
Konduktivita	[mS/m]	36,7	36,5	4,41	0,85	4,49
BSK-5	[mg/l]	3,5	3,4	19,79	6,44	20,82
CHSK-Cr	[mg/l]	28,8	28,8	21,44	8,04	22,90
CHSK-Mn	[mg/l]	7,91	7,97	16,66	3,62	17,04
Celkový fosfor	[mg/l]	0,29	0,29	16,45	7,10	17,92
Dusičnanový dusík	[mg/l]	1,2	1,3	20,45	8,29	22,06
Celkový dusík	[mg/l]	2,6	2,6	14,46	7,12	25,47
Chloridy	[mg/l]	29,8	29,9	17,28	2,00	17,39
Sírany	[mg/l]	35,7	35,6	15,56	3,86	16,03
Vápník	[mg/l]	35,6	35,4	13,57	6,56	15,07
Hořčík	[mg/l]	10,2	10,2	8,20	6,52	10,47
Železo	[mg/l]	0,47	0,48	24,03	7,51	25,18
Mangan	[mg/l]	0,25	0,25	24,49	11,50	27,06
TOC	[mg/l]	10,3	10,3	24,89	4,61	25,32
Barva	[mg/l Pt]	32	32	24,67	12,44	27,63
Zákal ZFn	[ZFn]	12,8	12,7	15,13	7,35	16,82
Teplota (terénní měření)	[° C]	19,2	19,2	2,26	2,20	3,16
Rozpuštěný kyslík (terénní měření)	[mg/l]	6,97	7,04	8,28	3,54	9,01
pH (terénní měření)	[-]	7,57	7,56	2,00	0,74	2,13
Konduktivita (terénní měření)	[mS/m]	37,0	37,1	2,66	0,62	2,73
Zákal ZFn (terénní měření)	[ZFn]	12,0	12,1	14,11	7,71	16,08

\* ČSN ISO 13528, Hamplův test, \*\* koncentrace vypočítána z RANOVA

Tabulka 7: Porovnání výsledků odebraných účastníky, výsledky referenčního vzorku (kontrolních vzorků)

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	Referenční vzorek	Rozdíl [%]
pH (ter. měření, KV)	[-]	7,53	7,5	-0,40
Konduktivita (ter. měření, KV)	[mS/m]	35,3	35,0	-0,86
BSK-5, KV	[mg/l]	4,0	3,9	-2,56
CHSK-Cr, KV	[mg/l]	29,2	28,0	-4,29
CHSK-Mn, KV	[mg/l]	6,35	6,20	-2,42
Celkový fosfor, KV	[mg/l]	0,28	0,27	-3,70
Celkový dusík, KV	[mg/l]	4,59	4,4	-4,32
Železo, KV	[mg/l]	0,49	0,49	0,00
Mangan, KV	[mg/l]	0,15	0,15	0,00
Zákal ZFt, KV	[ZFt]	13,7	14,0	2,14
Zákal ZFn, KV	[ZFn]	14,0	14,0	0,00

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/SP/1/2019

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/SP/1/2019)	U' max (lab) (PT/S/SP/1/2019)	U' průměr (lab) (PT/S/SP/1/2019)	Směrodatná odchylka* (PT/S/SP/1/2019)	Robustní odchylka ** (PT/S/SP/1/2019)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
<b>pH</b>	[-]	7,65	4,43	2,96	0,1	6,9	2,1	2,1	2,0
<b>Konduktivita</b>	[mS/m]	36,7	6,71	4,49	1,1	19,1	5,4	2,7	1,9
<b>BSK-5</b>	[mg/l]	3,5	24,96	20,82	11,4	25,7	20,0	14,3	14,3
<b>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	28,8	22,84	22,90	6,0	20,4	14,7	15,8	8,3
<b>CHSK-Mn</b>	[mg/l]	7,91	18,09	17,04	7,4	23,7	13,1	11,7	12,6
<b>Celkový fosfor</b>	[mg/l]	0,29	24,30	17,92	3,4	20,7	10,3	10,3	10,3
<b>Dusičnanový dusík</b>	[mg/l]	1,2	22,21	22,06	7,7	23,1	7,7	15,4	8,3
<b>Celkový dusík</b>	[mg/l]	2,6	24,02	25,47	3,7	33,3	14,8	22,2	19,2
<b>Chloridy</b>	[mg/l]	29,8	15,57	17,39	3,0	18,7	10,0	7,4	5,7
<b>Sírany</b>	[mg/l]	35,7	19,73	16,03	4,1	23,8	10,7	15,9	12,0
<b>Vápník</b>	[mg/l]	35,6	19,48	15,07	4,2	15,3	10,5	7,3	9,0
<b>Hořčík</b>	[mg/l]	10,2	15,24	10,47	4,9	27,2	11,7	8,7	8,8
<b>Železo</b>	[mg/l]	0,47	32,31	25,18	2,2	22,2	11,1	31,1	19,1
<b>Mangan</b>	[mg/l]	0,25	25,89	27,06	3,8	26,9	11,5	30,8	12,0
<b>TOC</b>	[mg/l]	10,3	26,24	25,32	9,4	40,6	14,2	25,5	22,3
<b>Barva</b>	[mg/l Pt]	32	26,48	27,63	9,4	37,5	18,8	21,9	15,6
<b>Zákal ZFn</b>	[ZFn]	12,8	23,46	16,82	6,2	30,2	14,0	19,4	18,8
<b>Teplota (terénní měření)</b>	[° C]	19,2	3,34	3,16	-	-	-	2,1	1,6
<b>Rozpuštěný kyslík (terénní měření)</b>	[mg/l]	6,97	8,29	9,01	-	-	-	11	11,8
<b>pH (terénní měření)</b>	[-]	7,57	2,22	2,13	-	-	-	2,0	1,7
<b>Konduktivita (terénní měření)</b>	[mS/m]	37,0	3,18	2,73	-	-	-	3,0	2,2
<b>Zákal ZFn (terénní měření)</b>	[ZFn]	12,0	14,19	16,08	-	-	-	14,2	15,8

\*ČSN ISO 5725, Grubbsův test, \*\*ČSN SO 13528, Hamplův test

## 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. (Příloha 1)



## 7. ZÁVĚRY

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků z programů zkoušení způsobilosti vzorkování surové a povrchové vody PT/S/SP/1/2019, dále PT/CHA/4/2019 a výsledků PT 2005 až 2019.

Z provedení experimentu lze konstatovat následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je vyšší než je v současné době udávána laboratořemi. Nejvyšší nejistoty nad 20 % jsou u ukazatelů BSK<sub>5</sub>, CKSK<sub>Cr</sub>, celkový dusík, dusičnanový dusík, celkový fosfor, železo, mangan, TOC, barva.
- porovnání rozdílu robustních průměru z PT a referenčního vzorku. Nejmenší rozdíl je u železa, manganu a zákalu, a to 0 %, největší u celkového dusíku 4,32 %. Byla prokázána velmi dobrá shoda výsledků, a to i u terénního měření pH a konduktivity.
- porovnáním výsledků zpracovaných ANOVOU a RANOVOU se potvrdilo, že robustní metody by se měly používat, když se objevují zřetelné odlehle výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných případů.
- laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty měření, což je znevýhodňuje oproti laboratořím s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“.
- z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.
- pro provedení vzorkování je velmi důležitý plán vzorkování, který zahrnuje účel, pro jaký je vzorkování prováděno.

### Zjištění:

- celková rozšířená nejistota uváděná akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro odebraný vzorek surové vody vzorkovacími skupinami, pro vzorek 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 je pro většinu analytů významně vyšší než nejistota uváděná laboratořemi,
- z hlediska dalšího zlepšování laboratoří je vhodné se zaměřit především na ukazatele: BSK<sub>5</sub>, CKSK<sub>Cr</sub>, celkový dusík, dusičnanový dusík, celkový fosfor, železo, mangan, TOC, barva.

### 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 PRM VII/7/19 jsou použitelné pro reálné stanovení nejistot sledovaných ukazatelů,

- přestože vzorkovací skupiny používaly různá odběrová zařízení, můžeme konstatovat dobrou shodu výsledků.

**Praktické využití výsledků řešení** (Jedná se o konkrétní využití výstupů řešení úkolu v praxi.):

1. Zkušební laboratoře při vyhodnocení svých nejistot měření při přechodu na novou normu ISO/IEC 17025 (bod 7. Požadavky na proces) a k sjednocení nejistot měření zkušebních laboratoří.
2. Pro stanovení nejistoty ukazatelů surové a povrchové vody pro limitní hodnoty.
3. Pracovníci státní správy mohou výsledky použít při svých rozhodování s limitními hodnotami.
4. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
5. Posuzovatelé Českého institutu pro akreditaci, o.p.s. při posuzování zkušebních laboratoří.

**Předpokládané přínosy** (technické, metrologické i ekonomické) výsledků řešení úkolu:

- Podklady pro legislativní odbor MŽP a MZd
- Zjistit spolehlivost výsledků ukazatelů surové a povrchové vody
- Podklady pro skupinu vzorkování technické komise Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.

**Výsledky úkolů v oblasti vzorkování surových a povrchových vod budou prezentovány na vzdělávacích akcích.**

## 8. LITERATURA

- [1] EURACHEM ČR: Kvalimetrie 15, Nejistota měření vyplývající z odběrů vzorků, Praha 2008, druhé revidované vydání EURACHEM/EUROLAB/CITAC/Nordtes/AMC Guide, Measurement uncertainty arising from sampling a guide to methods and approaches, 2019
- [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. ČNI, Praha 2011.
- [6] NORDTEST Technical Report 537 edition 4: Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. NORDTEST 2017.
- [7] ČSN ISO 21748 – Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a pravdivosti při odhadování nejistoty, ÚNMZ, srpen 2012.
- [8] ČSN ISO 11352:2018 Kvalita vod - Odhad nejistoty měření na základě údajů z validace a řízení kvality, ÚNMZ, 2018.
- [9] ČSN ISO 5725 část 1-6 Přesnost (pravdivost a preciznost) metod a výsledků měření, ÚNMZ, 2018
- [10] CSLab, spol. s r.o.: Zprávy z PT, Praha 2005 – 2019.

V Praze, dne 12. 11. 2019

Ing. Alena Nižnanská

## 9. PŘÍLOHY

**Příloha 1 - Kalkulační list včetně příloh**

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

**Příloha 3 - Validace softwaru**

**Příloha 4 - Fotodokumentace – řeka Úslava**

**Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/S/SP/1/2019, PT/CHA/4/2019, PT/SP/1/2005-2019**

**Příloha 6 - Protokol o uchování a přípravě vzorků**

**Příloha 7 – Zpráva o přípravě vzorků**

**Příloha 8 – Vyhodnocení odběrových skupin**