

# **Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2021**

## **Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu**

**Číslo úkolu: VII/7/21**

**Název úkolu: Nejistoty měření ukazatelů odpadní 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:** 15. listopadu 2021

**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	3
4. Provedení experimentu	9
4.1. Mezilaboratorní porovnání	11
4.2. Experiment	12
4.3. Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání	12
5. Dosažené výsledky	13
6. Čerpané náklady na úkol	15
7. Závěr	16
8. Literatura	17
9. Přílohy	18
Příloha 1 – Plánovací list	
Příloha 2 - Osvědčení o akreditaci CSLab spol. s r.o.	
Příloha 3 - Validace softwaru	
Příloha 4 - Fotodokumentace – ČOV Olomouc	
Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/S/OV/1/2021, PT/CHA/8/2021, PT/S/OV/2005-2020	

### 1. 1 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
RANOVA	robustní analýza rozptylu
ANOVA	analýza rozptylu
OS	odběrová skupina
CHSK-Cr	celkový chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou
NL	nerozpuštěné látky
RAS	rozpuštěné anorganické soli
N celkový	celkový dusík
N anorganický	celkový anorganický dusík
N dusičnanový	dusičnanový dusík
P	celkový fosfor

## 2. ÚVOD

Problematika odhadu nejistot odpadní vody zajímá zkušební laboratoře.

Důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů, právních předpisů a zákazníků.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý. Nejistoty uváděné laboratoři 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.

Pomocí cíleného mezilaboratorního experimentu se úkol zabýval stanovením reálně dosahovaných nejistot měření ukazatelů v odpadní vodě, odhadem jejich cílových nejistot včetně vzorkování.

Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VIII/7/14 a byl nově realizován tak, že odebrané vzorky odpadní vody byly analyzovány v jedné laboratoři, tím se získaly nejistoty vzorkování.

Řešení tohoto úkolu si vyžaduje legislativa v oblasti životního prostředí, a to vyhláška MZe 428/2001 Sb., poslední novelizace jako 448/2017 Sb. a 244/2021 Sb., nařízení vlády č. 401/2015 Sb. a vyhláška MŽP 328/2018 Sb., o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do vod povrchových.

Úkol se zabýval následujícími ukazateli:

pH, chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou, nerozpuštěné látky, rozpuštěné anorganické soli, celkový dusík, celkový anorganický dusík, dusičnanový dusík, celkový fosfor.

Jedná se o zpoplatněné ukazatele při vypouštění odpadních vod do vod povrchových.

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

Výsledky úkolu je možno použít:

1. 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
2. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů odpadní 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. a při posuzování zkušebních laboratoří

## 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.

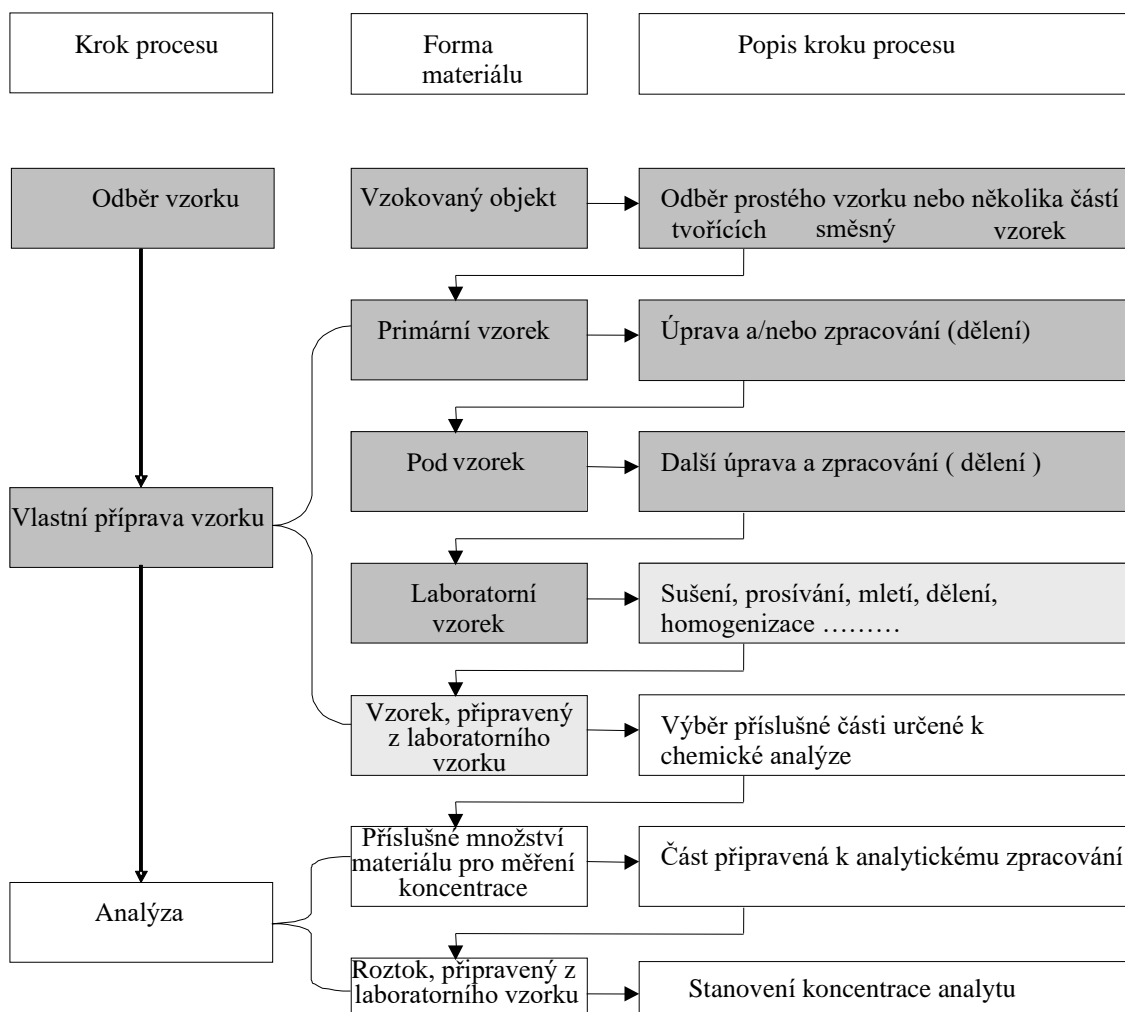
Například, pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a může se v podstatě použít jako směrodatná vychýlení reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii.

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

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:

- z příspěvku, který souvisí s heterogenitou vzorkovaného objektu (v čase nebo místě)
- 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)
- 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 nejistotu ( $u$ ) 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  $\varepsilon_{\text{objektu}}$  představuje variabilitu koncentrace mezi objekty a má rozptyl  $\sigma^2_{\text{mezi-objekty}}$ .

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

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

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

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:

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

### Empirický odhad přístup

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

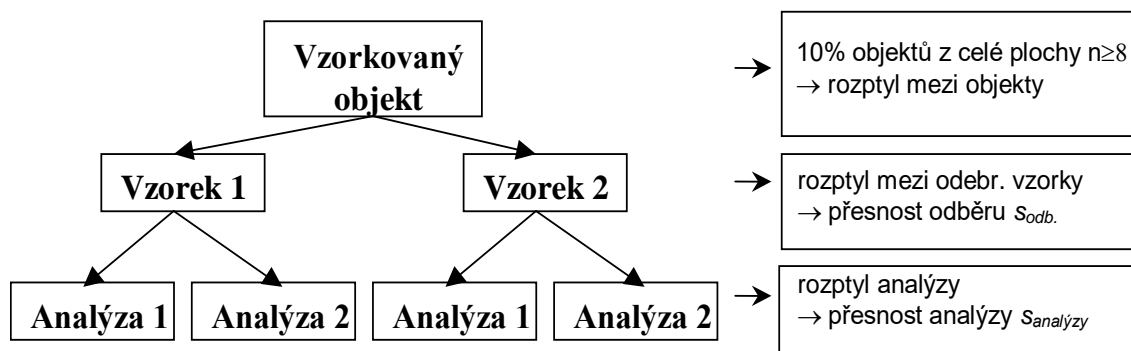
Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Odběr		Měření	
				Preciznost	Vychýlení	Preciznost	Vychýlení
1	Duplicitní vzorky	Jeden	Stejná	Ano	Ne	Ano	Ne <sup>1</sup>
2	Různé techniky odběru	Jeden	Různá	mezi technikami odběru		Ano	Ne <sup>1</sup>
3	Odběr dvou a více skupin (CTS)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

$$U = 2s_{\text{měření}} \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

### 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.

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

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

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,  $u(Cref)$  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 nevhodnější 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.

#### 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 odpadních vod. 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. Jan Vilímc (Pražské vodovody a kanalizace, a.s., vedoucí oddělení laboratorní kontroly odpadních vod) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol. s r.o.).

CSlab spol. s r.o. pořádá programy zkoušení způsobilosti pro odběry vzorků odpadních vod od roku 2004. Každý rok jsou pořádána dvě kola (Čechy a Morava), ale v letošním a v loňském roce kvůli zdravotní situaci jen jednou do roka.

Program PT a experiment byly realizované ve dnech 14. 9. – 15. 9. 2021 na Čistírně odpadních vod v Olomouci díky souhlasu vedení společnosti MORAVSKÉ VODARENSKÉ, a. s. Jednalo se o odtok z čistírny. Program zkoušení způsobilosti (PT) proběhl za účasti 64 odběrových skupin.

Každá odběrová skupina, která odebírá vzorek „B“, obdržela při prezenci od poskytovatele PT jednu jednolitrovou označenou vzorkovnici. Účastníci po skončení odběru typu „B“ 15. 6. 2021 odevzdali v této vzorkovnici odlitou část svého odebraného vzorku. Všechny takto získané vzorky byly analyzovány v jedné akreditované laboratoři (Pražské vodovody a kanalizace, a.s.) a výsledky potom budou uveřejněny anonymně ve zprávě k PT a zároveň byly použity při řešení tohoto úkolu. Zároveň účastníci analyzovali vzorky i ve svých laboratořích.

CSlab spol. s r.o. při organizování tohoto zkoušení vychází z právních předpisů a norem (ČSN EN ISO 5667-1; ČSN EN ISO 5667-3, ČSN ISO 5667-10, ČSN EN ISO 5667-14 a ČSN 75 7315).

Tyto předpisy vyžadují:

Odběr „A“: 2 hodinový směsný vzorek, získaný sléváním 8 dílčích vzorků stejného objemu v intervalu 15 minut.

Odběr „B“: 24 hodinový směsný vzorek, získaný sléváním 12 objemově stejných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin.

Odběr „C“: 24 hodinový směsný vzorek, získaný sléváním 12 dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin o objemu úměrném aktuální hodnotě průtoku v době odběru dílčího vzorku (nařízení vlády č. 401/2015 Sb., vyhláška 328/2018 Sb. příloha 3).

Program vzorkování odpadní vody zahrnoval:

1. Posuzování dokumentace a připravenosti k odběru, hodnocení dokumentace účastníka, techniky odběru a hodnocení odběru (14. 9. 2021).

2. Odběr vzorků 14. 9. 2021 a 15. 9. 2021 a odevzdání vzorků typu B“ poskytovateli.

4. Analýza odebraných vzorků v laboratořích účastníků a analýza odevzdaného vzorku typu B“ v jedné laboratoři.

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 odpadních vod, vybavení OS a úpravy vzorku provedené na lokalitě, uložení, přeprava vzorku do laboratoře a předání vzorku do laboratoř. Posuzovatele vše zaznamenávali do kontrolních listů, které sloužily k vyhodnocení úspěšnosti práce odběrových skupin. Hodnocení OS je uvedeno ve zprávě k tomu PT.

V měsíci říjnu až prosinci se uskutečnil ještě jeden program PT/CHA/8/2021 (PT32) Vybrané ukazatele jakosti vody a byly dále zpracovány výsledky programů vzorkování z let 2015 a 2020. Výsledky těchto programů byly také využity při výpočtech (Příloha 5).

V programu PT/CHA/8/2021 laboratoře obdržely k analýze ideální homogenní vzorek vody, kde nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Oproti tomu je při odběru PT/S/OV/1/2015-2020 v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku, protože laboratoře provádějí odběr a zpracování vzorku.



Obrázek č. 1 – Vzorkování ČOV Olomouc



Obrázek č. 2 – Posuzování OS



Obrázek č. 3 – Odběrová zařízení 14.9.2021 po 16:00h    Obrázek č. 5 – Homogenizace vzorku



Obrázek č. 6 Kontrolní vzorek

Celková nejistota je ovlivněna jak příspěvkem nejistoty odběru, tak nejistotou zpracování vzorku a analytického měření. Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky jsou odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku).

#### 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. Byl vypočítán robustní průměr a robustní směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Hamplův test.

#### Určení vztažné hodnoty

Za vztažnou hodnotu byl u všech ukazatelů považován robustní průměr po vyloučení odlehlých výsledků.

Dle výkonnosti byly hodnoceny odebrané vzorky účastníky a analyzovány v jejich laboratořích.

## 4.2 EXPERIMENT

Pro výpočet parametrů experimentu byl použit výpočet z mezilaboratorního porovnávání, z rozpětí a dále pomocí programu 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.

Postup ANOVA byl použit i v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2014.

## 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/8/2021 Vybrané ukazatele základního chemického rozboru a z programů vzorkování z let 20015 až 2020. Tímto postupem vznikl 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 a 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 experimentu a výsledky z PT.

Výsledky byly vypočítány z mezilaboratorního porovnávání, pomocí rozpětí a dále pomocí programu ANOVA A RANOVA.

Tabulka 5: Výsledky vypočítány z experimentu (analýza v jedné laboratoři)

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
<b>pH</b>	[-]	7,9	2,01	3,76	4,26
<b>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	22,8	4,84	13,03	13,89
<b>NL</b>	[mg/l]	2,3	19,72	43,04	47,35
<b>RAS</b>	[mg/l]	561	8,56	9,39	12,71
<b>N celkový</b>	[mg/l]	6,6	2,10	2,10	2,97
<b>N anorganický</b>	[mg/l]	5,4	2,83	1,47	3,19
<b>N dusičnanový</b>	[mg/l]	5,4	2,19	2,57	3,37
<b>P celkový</b>	[mg/l]	0,55	3,89	6,48	7,56

Tabulka 6: Výsledky vypočítány z PT

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
<b>pH</b>	[-]	7,8	2,01	4,66	5,08
<b>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	20,7	4,84	25,08	25,54
<b>NL</b>	[mg/l]	3,0	19,72	51,11	54,78
<b>RAS</b>	[mg/l]	554	8,56	11,45	14,30
<b>N celkový</b>	[mg/l]	6,6	2,10	11,72	11,91
<b>N anorganický</b>	[mg/l]	5,3	2,83	9,41	9,83
<b>N dusičnanový</b>	[mg/l]	5,1	2,19	12,62	12,81
<b>P celkový</b>	[mg/l]	0,53	3,89	12,48	13,08

Tabulka 7: Výsledky experimentu a PT vypočítány z ANOVY

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
<b>pH</b>	[-]	7,9	2,37	4,08	4,72
<b>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	22,2	5,38	19,87	20,58
<b>NL</b>	[mg/l]	2,5	23,87	66,19	70,37
<b>RAS</b>	[mg/l]	560	8,85	13,00	15,73
<b>N celkový</b>	[mg/l]	6,62	2,53	11,84	12,10
<b>N anorganický</b>	[mg/l]	5,32	7,11	8,41	11,02
<b>N dusičnanový</b>	[mg/l]	5,21	8,73	8,52	12,19
<b>P celkový</b>	[mg/l]	0,54	6,83	14,16	15,72

Tabulka 8: Výsledky experimentu a PT vypočítány z RANOVY

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
<b>pH</b>	[-]	7,9	2,62	3,74	4,57
<b>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	22,2	10,68	17,91	20,86
<b>NL</b>	[mg/l]	2,5	31,63	50,07	59,22
<b>RAS</b>	[mg/l]	560	11,18	10,64	15,43
<b>N celkový</b>	[mg/l]	6,62	8,04	7,41	10,94
<b>N anorganický</b>	[mg/l]	5,33	6,25	5,14	8,09
<b>N dusičnanový</b>	[mg/l]	5,21	8,90	6,98	11,31
<b>P celkový</b>	[mg/l]	0,54	10,02	10,55	14,55

Tabulka 9: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, z PT, experimentu, rozpětí a maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/OV/1/2021

Ukazatel	Jednotka	U' celková (ANOVA) [% rel.]	U' celková (RANOVA) [% rel.]	U' celková (z PT) [% rel.]	U' celková (z rozpětí) [% rel.]	U' celková (z experimentu) [% rel.]	U' min (lab) (PT/S/OV/1/2021) [% rel.]	U' max (lab) (PT/S/OV/1/2021) [% rel.]	U' průměr (lab) (PT/S/OV/1/2021) [% rel.]
<b>pH</b>	[-]	4,72	4,57	5,08	3,98	4,26	0,1	5,1	2,6
<b>CHSK-Cr</b>	[mS/m]	20,58	20,86	25,54	22,97	13,89	7,2	32,4	16,9
<b>NL</b>	[mg/l]	70,37	59,22	54,78	63,28	47,35	6,7	33,3	16,7
<b>RAS</b>	[mg/l]	15,73	15,43	14,30	12,26	12,71	5,6	20,6	12,3
<b>N celkový</b>	[mg/l]	12,10	10,94	11,91	11,88	2,97	9,1	28,8	13,6
<b>N anorganický</b>	[mg/l]	11,02	8,09	9,83	9,70	3,19	2,1	30,2	15,1
<b>N dusičnanový</b>	[mg/l]	12,19	11,31	12,81	12,63	3,37	5,9	21,6	11,8
<b>P celkový</b>	[mg/l]	15,72	14,55	13,08	14,83	7,56	5,7	26,4	13,2

Tabulka 10: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, z PT, experimentu, v PT/S/OV/1/2021 výsledky úkolu č. VIII/7/14

Ukazatel	Jednotka	U'celková	U'celková	U'celková	U'celková	U'celková	U'odběru	U'anályzy	U'celková	Koncentrace
		(ANOVA)	(RANOVA)	(z PT)	(z rozpětí)	(z experimentu)	VIII/7/14	VIII/7/14	VIII/7/14	VIII/7/14
		[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	-
<b>pH</b>	[-]	4,72	4,57	5,08	3,98	4,26	0,79	0,5	0,93	7,2
<b>CHSK-Cr</b>	[mS/m]	20,58	20,86	25,54	22,97	13,89	4,37	6,84	8,4	17,8
<b>NL</b>	[mg/l]	70,37	59,22	54,78	63,28	47,35	2,06	4,07	4,56	242
<b>RAS</b>	[mg/l]	15,73	15,43	14,30	12,26	12,71	1,04	6,79	6,87	469
<b>N celkový</b>	[mg/l]	12,10	10,94	11,91	11,88	2,97	0,75	2,05	2,18	11,0
<b>N anorganický</b>	[mg/l]	11,02	8,09	9,83	9,70	3,19	1,14	2,03	2,33	9,6
<b>N dusičnanový</b>	[mg/l]	12,19	11,31	12,81	12,63	3,37	0,25	1,9	1,93	9,5
<b>P celkový</b>	[mg/l]	15,72	14,55	13,08	14,83	7,56	4,01	5,00	6,41	0,44

Tabulka 11: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY\*, RANOVY – rok 2019 povrchová voda – úkol č. VII/7/19

Ukazatel	Jednotka	Nalezená koncentrace	U'odběru*	U'anályzy*	U'celková*	U'odběru**	U'anályzy**	U'celková**
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
<b>pH</b>	[-]	7,64	4,38	0,66	4,43	2,91	0,54	2,96
<b>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	28,8	20,67	9,72	22,84	21,44	8,04	22,90
<b>Celkový fosfor</b>	[mg/l]	0,29	23,41	6,51	24,30	16,45	7,10	17,92
<b>Dusičnanový dusík</b>	[mg/l]	1,25	17,64	13,59	22,21	20,45	8,29	22,06
<b>Celkový dusík</b>	[mg/l]	2,6	21,28	11,14	24,02	14,46	7,12	25,47

Tabulka 12: 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>CHSK-Cr</b>	[mg/l]	28,8	22,84	22,90	6,0	20,4	14,7	15,8	8,3
<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

## 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 hodnocení jednotlivých ukazatelů je důležitá i úprava vzorků, která je dána právními předpisy:

- RAS, NL - protřepání
- CHSK<sub>Cr</sub>, celkový fosfor - homogenizace
- Dusičnanový dusík, celkový dusík – oddělení tuhé fáze.

Z provedení experimentu a PT lze konstatovat následující závěry:

- experiment: rozšířená nejistota odběru u sledovaných ukazatelů je od 2,01 % do 8,56 % mimo nerozpuštěných látek. U tohoto parametru byla velmi nízká koncentrace 2,3 mg/l (mez stanovitelnosti jsou 2 mg/l). U tohoto parametru jsou nejistoty značně vysoké. Rozšířená nejistota měření se pohybuje od 2,97 do 13,89 % (kromě NL) a závisí také na způsobu úpravy vzorků. Vyšší hodnoty jsou u parametrů RAS (protřepání) a CHSK<sub>Cr</sub>, celkový fosfor (homogenizace) než u zbývajících ukazatelů.
- porovnáním výsledku experimentu (analýza 48 vzorků jednou laboratoří) ve srovnání s rokem 2014 (jednalo se o prostý kontrolní vzorek, který analyzovalo méně laboratoří) jsou rozšířené nejistoty měření o trochu vyšší v letošním roce, což se předpokládalo.
- porovnáním výsledků vypočítaných z PT, z rozpětí, ANOVOU a RANOVOU se dospělo k podobným výsledkům. U CHSK<sub>Cr</sub> se rozšířené nejistoty měření pohybují od 20,6 % do 25,5 %, NL od 54,8 % do 70,3 %, RAS od 12,3 % do 15,7 %, P od 13,1 % do 15,7 %, u forem dusíku od 9,7 % do 12,6 %.
- porovnáním výsledků vypočítaných z PT, z rozpětí, ANOVOU a RANOVOU ve srovnání s výsledky úkolu povrchová voda – úkol č. VII/7/19 se dospělo dokonce k nižším rozšířeným nejistotám měření, což je způsobeno nejednoznačnou definicí úpravy vzorků u povrchové vody a menší homogenitou vzorkovacího objektu (jednalo se o odběr z řeky).
- 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 odpadní vody vzorkovacími skupinami, pro vzorek vody, který připravil poskytovatel programu zkoušení způsobilosti v rámci PT/CHA/8/2021 (homogenní vzorek). 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 významně nižší (analýza v jedné laboratoři) než nejistoty vypočítané z PT, rozpětí, ANOVY, RANOVOU (analýza ve více laboratořích),
- z hlediska dalšího zlepšování laboratoří je vhodné se zaměřit především na ukazatele: CKSK<sub>Cr</sub>, RAS.



### **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/7/21 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 odpadní vody
- Podklady pro skupinu vzorkování technické komise Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.

**Výsledky úkolů v oblasti vzorkování odpadních vod budou prezentovány na vzdělávacích akcích.**

## **8. LITERATURA**

- [1] EURACHEM ČR: Kvalimetrie 25, Nejistota měření vyplývající z odběrů vzorků, Příručka EURACHEM / CITAC / EUROLAB / Nordtest / UK RSC Analytical Methods Committee, Praha 2020.
- [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 2020.
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Ženeva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Znovu vydáno jako ISO Guide 98-3 (2008).
- [5] TNI 01 4109-3 Pokyn pro vyjádření nejistoty měření. ČNI, Praha 2011.
- [6] NORDTEST Technical Report 537: 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 2015 – 2021.

## **9. PŘÍLOHY**

**Příloha 1 – Plánovací list**

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

**Příloha 3 - Validace softwaru**

**Příloha 4 - Fotodokumentace – ČOV Olomouc**

**Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/S/OV/1/2021, PT/S/OV/2015 – 2021, PT/CHA/8/2021**