

Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2024

Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu

Číslo úkolu: VII/7/24

**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 2024

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

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	13
4.2. Experiment	13
4.3. Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání	13
5. Dosažené výsledky	13
6. Čerpané náklady na úkol	18
7. Závěry	18
8. Literatura	19
9. Přílohy	20
Příloha 1 – Plánovací list	
Příloha 2 - Osvědčení o akreditaci CSlab spol. s r.o.	
Příloha 3 - Validace softwaru	
Příloha 4 - Fotodokumentace – Vzorkování surové a povrchové vody, řeka Oslava	
Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/CHA/4/2024 (PT31), PT/S/SP/1/2024(PT6), programy PT6 2014 - 2024	

1. 1 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
RANOVA	robustní analýza rozptylu
ANOVA	analýza rozptylu
OS	odběrová skupina
CHSK-Mn	chemická spotřeba kyslíku manganistanem
Zákal F_n	nefelometrické stanovení zákalu

2. ÚVOD

Problematika odhadu nejistot výsledků analýz ukazatelů povrchové a surové vody zajímá zejména zkušební laboratoře.

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

Současný stav uvádění nejistot v laboratořích není uspokojivý. Nejistoty uváděné laboratořemi nezahrnují příspěvky k nejistotě z 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. Nemalé 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 výsledků měření včetně vzorkování získat.

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

Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VII/7/19 a byl nově realizován tak, že odebrané vzorky surové a povrchové vody byly analyzovány v jedné laboratoři, tím se získaly nejistoty vzorkování.

Řešení tohoto úkolu si vyžaduje legislativa v oblasti životního prostředí, a to vyhláška č. 256/2023, 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, která nabyla účinnosti 1. 9. 2023.

Úkol se zabýval následujícími ukazateli:

- ukazatele měřené na místě: rozpuštěný kyslík, teplota, pH, konduktivita, zákal a barva
- ukazatele měřené v laboratoři: chemická spotřeba kyslíku manganistanem, dusičnany, fosforečnany, chloridy, sírany, vápník, hořčík, železo, mangan, pH, konduktivita, zákal, barva.

Jedná se ukazatele z Přílohy č. 9 a 13 vyhlášky č. 256/2023 Sb.

Pro metodiku stanovení ukazatelů surové a povrchové vody a k odhadu nejistot vycházejících ze vzorkování a ke zpracování výsledků využíváme mezinárodní a české dokumenty [1], [2], [3], [4], [5].

3. POPIS ŘEŠENÍ ÚKOLU

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.

Empirický přístup si klade za cíl získat spolehlivý odhad nejistoty, aniž by byly známy její jednotlivé zdroje. Empirický přístup je tedy založen na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti zkušebních postupů. Je důležité pochopit, že ostatní dále uváděné přístupy jsou rovnocenné přístupu modelováním a že občas vedou k výstižnějšímu (reálnějšímu) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi. Použití alternativních postupů se více přibližuje reálné matici analyzované v laboratořích. Nevýhodou

těchto přístupů je obtížnější stanovení vztažné hodnoty a tím dodržení odpovídající metrologické návaznosti.

Přehled stanovení nejistot:

A. Přístup modelováním

Přístup pro vyhodnocení nejistoty modelováním je popsán v dokumentech [1] a [2]. 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 měření je možné stanovit v mezilaboratorních studiích, jak se uvádí v ČSN ISO 5725 [4]. 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 (EHK), 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.

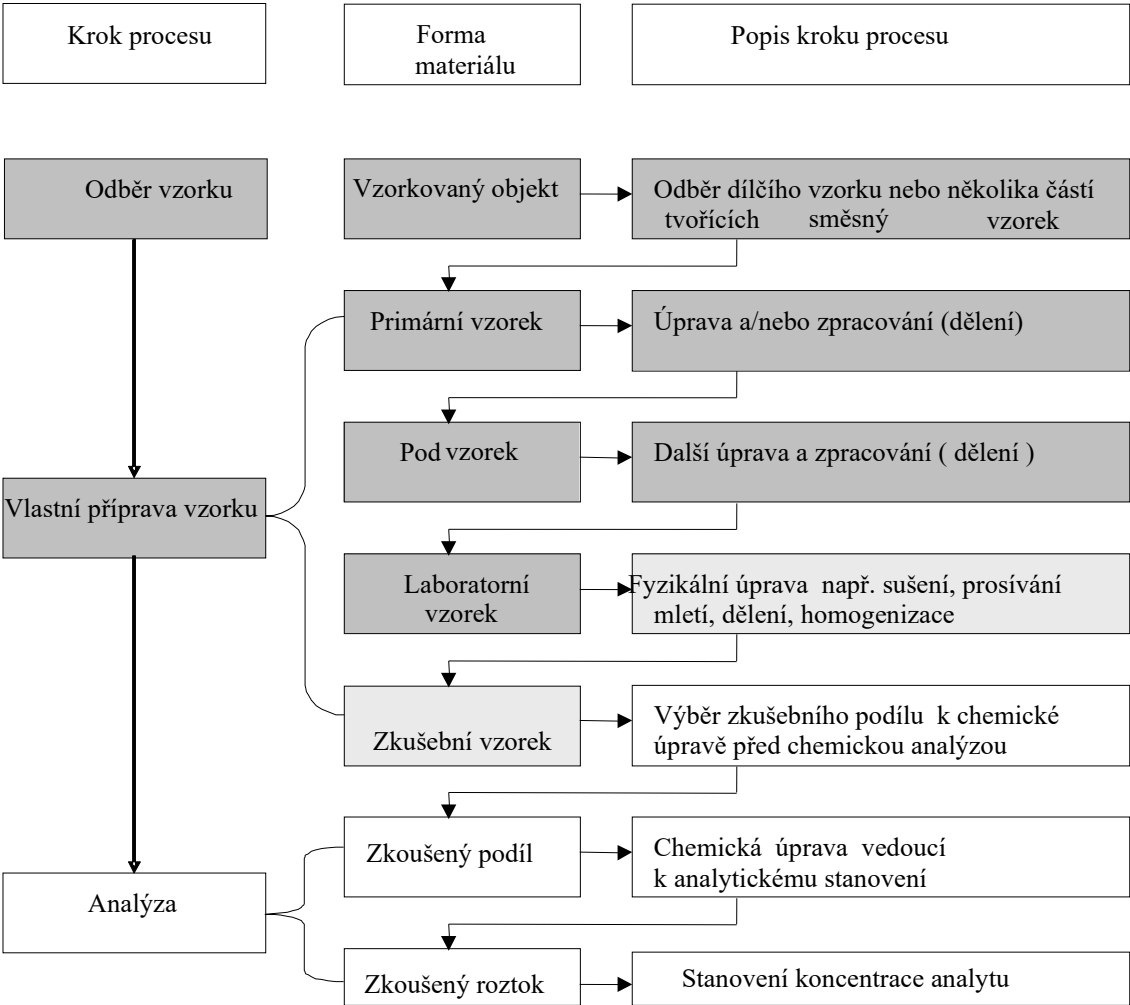
Například, pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a může se v podstatě použít jako směrodatná odchylka reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii.

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

Nejistoty výsledků 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.

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 se k 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
- Heterogenita (či nehomogenita) - Vlivy strategie odběru vzorku (např. náhodný, stratifikovaný náhodný, proporcionální, atd.) - Vlivy pohybu vzorkovaného množství (zejména výběr hustoty) - Fyzikální vlastnosti vzorku (pevný, kapalný, plyný) - Vlivy teploty a tlaku - Vlivy odběru vzorku na složení (např. různá adsorpce ve vzorkovaném systému) - Přeprava a uchování vzorku	- Homogenizace a/nebo příprava podvzorku - Sušení - Mletí - Rozpouštění - Extrakce - Kontaminace - Derivatizace (chemické vlivy) - Chyby ředění - (Za)koncentrování - Speciační efekty

Tabulka 3: Příspěvky nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu	
	<i>Náhodný (preciznost)</i>	<i>Systematický (vychýlení)</i>
Analýza	Analytická variabilita (kombinace příspěvků na základě náhodných vlivů)	Analytická systematická chyba (kombinovaný vliv více zdrojů vychýlení)
Odběr vzorku	Variabilita odběru vzorku (daná hlavně heterogenitou a odchylkami)	Vychýlení odběru vzorků (kombinovaný vliv výběru vzorku či odchylek obsluhy)

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 ¹
2	Různé techniky odběru	Jeden	Různá	mezi technikami odběru		Ano	Ne ¹
3	Odběr dvou a více skupin (CTS)	Více vzorkařů	Stejná	mezi vzorkaři		Ano	Ano ²
4	MPO (SPT)	Více vzorkařů	Různá	mezi technikami odběru + mezi vzorkaři		Ano	Ano ²

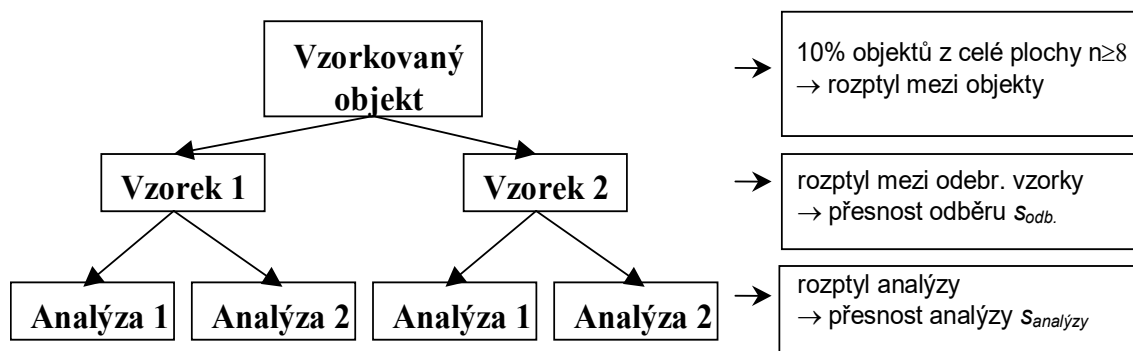
Poznámky:

1) – zařazením certifikovaného referenčního materiálu pro analýzu je možno určit vychýlení analýzy

2) – vychýlení analýzy je částečně nebo zcela zahrnuta účastí více laboratoří v mezilaboratorní studii

Vysvětlivky:

- 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 [5] 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, $u(Cref)$ je průměrná nejistota přiřazených hodnot.

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

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

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

kde x_a je přiřazená hodnota, x je výsledek laboratoře, u je standardní nejistota, rozšířená nejistota U . Skóre ζ 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 ζ 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 surové a povrchové vody (PT/S/SP/XXX (PT6)). Laboratoře jsou informovány elektronikou o plánovaných programech PT a veškeré údaje o programech PT jsou uveřejněny na jeho internetových stránkách www.cslab.cz.

Odborným garantem tohoto PT je Ing. Pavel Bervic (Monitoring s.r.o.) 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.

Pro experiment byla vybrána **řeka Oslava**, údolí u hájenky u Velkého Meziříčí a byl realizován ve dnech 10. 6. a 11. 6. 2024 za účasti 43 odběrových skupin.

Každá odběrová skupina obdržela při prezenci od poskytovatele PT jednu jednodlitrovou označenou vzorkovnici. Účastníci po skončení společného odběru (11. 6. 2024) odevzdali v této vzorkovnici odebraný vzorek. Všechny takto získané vzorky byly analyzovány v jedné akreditované laboratoři (Pražské vodovody a kanalizace, a.s.) a výsledky potom byly uveřejněny anonymně ve zprávě k PT a zároveň byly použity při řešení tohoto úkolu.

Zároveň účastníci analyzovali vzorky i ve svých laboratořích. Výsledky jsou zpracovány v závěrečné zprávě k tomuto PT.

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 5667-6, ČSN ISO 5667, ČSN EN ISO 5667-14).

Účastníci (odběrové skupiny) odebrali vzorky přímo z řeky (ze břehu či mostu).

Průběh vzorkování povrchové a surové vody zahrnoval:

1. Posuzování připravenosti k odběru, hodnocení dokumentace účastníka a techniky odběru (hodnocení účastníka / odběrové skupiny bylo provedeno na základě vyplněného a odevzdaného plánu a protokolu / záznamu o odběru - 10. 6. 2024 a kontrolního listu CSlab spol. s r.o., do kterého auditoři zaznamenávali průběh odběru).
2. Terénní měření (rozpuštěný kyslík, teplota, pH, konduktivita, zákal a barva) (10. 6. 2024)
3. Společný odběr vzorku 11. 6. 2024
V těchto odebraných vzorcích se provádělo terénní měření, byla provedena analýza vzorků v laboratoři účastníka a v laboratoři PVK.
 - terénní měření (rozpuštěný kyslík, teplota, pH, konduktivita, zákal a barva)
 - analýza odebraných vzorků v laboratoři (pH, konduktivita, barva, zákal, CHSK-Mn, dusičnany, fosforečnany, chloridy, sírany, vápník, hořčík, železo, mangan).

V rámci akce se uskutečnilo školení vzorkařů - Vzorkování surových a povrchových vod (10. 6. 2024 od 18:00 hod.) v hotelu Kavárna a vinárna Dvojka, Pod Hradbami 2077/13, 594 01 Velké Meziříčí za účasti cca 100 lidí.

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 surové a povrchové vody, vybavení OS a úpravy vzorku provedené na lokalitě, uložení, přeprava vzorku do laboratoře a předání vzorku do laboratoře. Posuzovatele vše zaznamenávali do kontrolních listů, které sloužily k vyhodnocení úspěšnosti práce odběrových skupin.

Hodnocení OS je uvedeno ve zprávě k tomuto PT.

Účastníci odebrali vzorek surové a povrchové vody pro stanovení vybraných ukazatelů v souladu s požadavky platných právních předpisů, provedli terénní měření.

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.

V měsíci dubnu až červnu se uskutečnil ještě jeden program PT/CHA/4/2024 (PT31) Vybrané ukazatele jakosti vody a dále byly zpracovány výsledky programů vzorkování z let 2014 a 2019. Výsledky těchto programů byly také využity při výpočtech (Příloha 5).

V programu PT/CHA/4/2024 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/SP/1/XXX v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku, protože laboratoře provádějí odběr a zpracování vzorku.



Obrázek č. 1 – Vzorkovací místo



Obrázek č. 2 – Vzorkování



Obrázek č. 3 Vzorkování



Obrázek č. 4 Vzorkování



Obrázek č. 5 Posuzování OS



Obrázek č. 6 Posuzování OS



Obrázek č. 7 Společný odběr



Obrázek č. 8 Společný odběr



Obrázek č. 9 Vzorkovnice na analýzy

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 [4] . 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 [7] 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 terénní měření (11. 6. 2024) a odebrané vzorky účastníky, které analyzovali v svých 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

<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 VII/7/2019.

4.3 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ Z MEZILABORATORNÍHO POROVNÁNÍ

Pro vytvoření robustního datového souboru nejistot analytických postupů prováděných v laboratoři byla využita také data z PT/CHA/4/2024 Vybrané ukazatele základního chemického rozboru a z programů vzorkování z let 2014 a 2024. 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 (společný odběr – analýza v jedné laboratoři)

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
pH	[-]	7,76	0,79	0,94	1,23
Konduktivita	[mS/m]	32,45	0,32	0,59	0,67
CHSK-Mn	[mg/l]	12,05	3,17	4,26	5,31
Fosforečnany	[mg/l]	0,417	4,80	9,97	11,07
Dusičnany	[mg/l]	18,70	0,36	0,58	0,68
Chloridy	[mg/l]	26,91	0,16	0,63	0,65
Sírany	[mg/l]	35,97	0,29	0,57	0,64
Vápník	[mg/l]	27,37	2,78	6,15	7,30
Hořčík	[mg/l]	8,80	5,81	5,26	7,84
Železo	[mg/l]	1,278	58,12	18,64	63,90
Mangan	[mg/l]	0,143	26,45	12,23	29,85
Barva	[mg/l Pt]	60	3,21	6,27	7,04
Zákal ZFn	[ZFn]	21,1	2,98	11,31	11,69

Tabulka 6: Výsledky vypočítány z PT (společný odběr)

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
pH	[-]	7,64	0,79	5,05	5,11
Konduktivita	[mS/m]	32,3	0,32	6,69	6,70
CHSK-Mn	[mg/l]	12,11	3,17	24,38	24,59
Fosforečnany	[mg/l]	0,510	4,80	30,50	30,88
Dusičnany	[mg/l]	19,2	0,36	10,72	10,73
Chloridy	[mg/l]	27,5	0,16	12,31	12,31
Sírany	[mg/l]	37,1	0,29	12,65	12,65
Vápník	[mg/l]	29,0	2,78	11,50	11,83
Hořčík	[mg/l]	9,9	5,81	17,37	18,32
Železo	[mg/l]	0,908	61,12	74,84	96,63
Mangan	[mg/l]	0,115	26,45	23,81	35,59
Barva	[mg/l Pt]	62	3,21	41,78	41,90
Zákal ZFn	[ZFn]	22,0	2,98	24,58	24,76

Tabulka 7: Výsledky experimentu a PT vypočítány z ANOVY

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% re.]	U' celková [% rel.]
pH	[-]	7,69	2,00	3,42	3,97
Konduktivita	[mS/m]	32,21	1,49	9,19	9,31
CHSK-Mn	[mg/l]	12,08	7,84	16,66	18,41
Fosforečnany	[mg/l]	0,461	20,39	26,14	33,11
Dusičnany	[mg/l]	18,97	2,72	10,79	11,13
Chloridy	[mg/l]	27,19	6,06	6,29	8,73
Síraný	[mg/l]	36,59	3,23	11,93	12,36
Vápník	[mg/l]	28,14	8,34	10,92	13,74
Hořčík	[mg/l]	9,31	14,14	14,34	20,16
Železo	[mg/l]	1,126	51,44	64,73	82,68
Mangan	[mg/l]	0,135	36,82	22,05	42,92
Barva	[mg/l Pt]	61	14,03	24,24	28,01
Zákal ZFn	[ZFn]	22,4	10,40	30,53	32,25
Teplota (terénní měření) *	[° C]	15,3	4,06	3,73	5,51
Rozpuštěný kyslík (terénní měření) *	[mg/l]	8,92	11,36	8,75	14,34
pH (terénní měření) *	[-]	7,63	4,02	3,76	5,50
Konduktivita (terénní měření) *	[mS/m]	10,77	32,2	5,46	8,39

*počítáno z PT, nejistoty nebyly počítány z terénní měření (zákal, barva) pro malý počet výsledků

Tabulka 8: Výsledky experimentu a PT vypočítány z RANOVY

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]
pH	[-]	7,70	2,80	2,26	3,60
Konduktivita	[mS/m]	32,33	2,61	2,23	3,44
CHSK-Mn	[mg/l]	12,07	11,16	16,29	19,75
Fosforečnany	[mg/l]	0,442	16,93	18,40	25,00
Dusičnany	[mg/l]	18,93	5,98	8,23	10,17
Chloridy	[mg/l]	27,15	2,67	5,79	6,38
Sířany	[mg/l]	36,39	6,97	6,73	9,69
Vápník	[mg/l]	28,14	9,29	11,22	14,57
Hořčík	[mg/l]	9,34	13,75	14,60	20,05
Železo	[mg/l]	1,139	58,14	52,92	78,62
Mangan	[mg/l]	0,137	24,15	20,98	31,99
Barva	[mg/l Pt]	61	21,35	16,36	26,90
Zákal ZFn	[ZFn]	22,2	14,70	21,60	26,13
Teplota (terénní měření) *	[° C]	15,3	4,76	2,60	5,42
Rozpuštěný kyslík (terénní měření) *	[mg/l]	8,92	12,32	5,86	13,64
pH (terénní měření) *	[-]	7,64	4,45	4,25	6,23
Konduktivita (terénní měření) *	[mS/m]	32,2	7,29	7,80	10,68

*počítáno z PT, nejistoty nebyly počítány z terénní měření (zákal, barva) pro malý počet výsledků

Tabulka 9: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, z PT, experimentu, rozpětí a maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/SP/1/2024

Ukazatel	Jednotka	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U'celková (z PT)	U'celková (z rozpětí)	U'celková (z experimentu)	U' min (lab) (PT/S/SP/1/2024)	U' max (lab) (PT/S/SP/1/2024)	U' průměr (lab) (PT/S/SP/1/2024)
		[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
pH	[-]	3,97	3,60	5,11	2,32	1,23	0,1	6,5	2,0
Konduktivita	[mS/m]	9,31	3,44	6,70	1,23	0,67	2,2	13,9	5,6
CHSK-Mn	[mg/l]	18,41	19,75	24,59	10,95	5,31	4,6	27,1	15,9
Fosforečnany	[mg/l]	33,11	25,00	30,88	23,01	11,07	7,6	23,3	13,5
Dusičnany	[mg/l]	11,13	10,17	10,73	1,07	0,68	4,7	20,8	11,5
Chloridy	[mg/l]	8,73	6,38	12,31	1,11	0,65	4,0	17,5	10,2
Sírany	[mg/l]	12,36	9,69	12,65	1,39	0,64	4,9	25,3	12,4
Vápník	[mg/l]	13,74	14,57	11,83	16,44	7,30	4,8	20,7	11,4
Hořčík	[mg/l]	20,16	20,05	18,32	15,91	7,84	4,0	23,2	13,1
Železo	[mg/l]	82,68	78,62	96,63	90,98	63,90	2,1	38,7	14,9
Mangan	[mg/l]	42,92	31,99	35,59	56,75	29,85	4,3	24,3	14,8
Barva	[mg/l Pt]	28,01	26,90	41,90	14,99	7,04	4,8	30,6	14,5
Zákal ZFn	[ZFn]	32,25	26,13	24,76	18,95	11,69	0,5	30,9	15,9

Tabulka 10: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, z PT, experimentu, rozpětí a výsledky úkolu č. VII/7/19 z roku 2019 (výsledky z ANOVY)

Ukazatel	Jednotka	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U'celková (z PT)	U'celková (z rozpětí)	U'celková (z experimentu)	U' odběru VII/7/19	U' analýzy VII/7/19	U'celková VII/7/19	Koncentrace VII/7/19
		[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	-
pH	[-]	3,97	3,60	5,11	2,32	1,23	4,38	0,66	4,43	7,64
Konduktivita	[mS/m]	9,31	3,44	6,70	1,23	0,67	6,59	1,28	6,71	36,5
CHSK-Mn	[mg/l]	18,41	19,75	24,59	10,95	5,31	17,48	4,68	18,09	7,99
Fosforečnany	[mg/l]	33,11	25,00	30,88	23,01	11,07	-	-	-	-
Dusičnany	[mg/l]	11,13	10,17	10,73	1,07	0,68	-	-	-	-
Chloridy	[mg/l]	8,73	6,38	12,31	1,11	0,65	15,02	4,12	15,57	29,9
Sírany	[mg/l]	12,36	9,69	12,65	1,39	0,64	17,96	8,15	19,73	36,0
Vápník	[mg/l]	13,74	14,57	11,83	16,44	7,30	18,53	5,99	19,48	35,9
Hořčík	[mg/l]	20,16	20,05	18,32	15,91	7,84	13,09	7,81	15,24	10,2
Železo	[mg/l]	82,68	78,62	96,63	90,98	63,90	31,28	8,06	32,31	0,48
Mangan	[mg/l]	42,92	31,99	35,59	56,75	29,85	22,03	13,61	25,89	0,25
Barva	[mg/l Pt]	28,01	26,90	41,90	14,99	7,04	19,16	18,29	26,48	31
Zákal ZFn	[ZFn]	32,25	26,13	24,76	18,95	11,69	17,09	16,22	23,46	12,8

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 výsledků jednotlivých ukazatelů je důležitý i odběr a úprava vzorků.

Z provedení experimentu a PT lze konstatovat následující závěry:

- experiment: rozšířená nejistota odběru u sledovaných ukazatelů je od 0,29 % do 5,81 % kromě železa a manganu. U těchto ukazatelů jsou nejistoty odběru nad 25 %. Koncentrace manganu byla nízká a naopak koncentrace železa vysoká. Koncentrace železa u experimentu se pohybovala od 0,63 až po 1,7 mg/l, manganu od 0,09 do 0,17 mg/l. Vysoké hodnoty nejistot jsou způsobeny menší homogenitou vzorkovacího objektu. Rozšířená nejistota měření se pohybuje od 0,65 do 11,69 % (kromě železa a manganu).
- porovnáním výsledku experimentu (analýza 43 vzorků jednou laboratoří) ve srovnání s rokem 2019 jsou rozšířené nejistoty měření o mnoho nižší, což ukazuje na to, že vyšší nejistoty jsou u analýz než u odběru.
- porovnáním výsledků vypočítaných z PT, ANOVOU a RANOVOU se dospělo k podobným výsledkům
- porovnáním výsledků vypočítaných z PT, ANOVOU a RANOVOU ve srovnání s výsledky úkolu povrchová voda – úkol č. VII/7/19 se dospělo u ukazatelů podobných koncentrací k podobným rozšířeným nejistotám měření (pH, konduktivita, CHSK-Mn, chloridy, hořčík, zákal).
- 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 surová a povrchová vody vzorkovacími skupinami a pro vzorek vody, který připravil poskytovatel programu zkoušení způsobilosti v rámci PT/CHA/4/2024 (homogenní vzorek). Laboratoře provádějící analýzy tohoto vzorku tedy pravděpodobně 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, ANOVY, RANOVY (analýza ve více laboratořích),

- z hlediska dalšího zlepšování činnosti laboratoří je vhodné se zaměřit především na ukazatele: železa a manganu.

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/7/24 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.):

Výsledky úkolu je možno využít k těmto účelům:

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

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

- Podklady pro legislativní odbor MŽP a MZd
- Podklady pro technickou komisi 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 25, Nejistota měření vyplývající z odběrů vzorků, Příručka EURACHEM / CITAC /, Praha 2020.
- [2] EURACHEM ČR: Kvalimetrie 26, Nejistota měření a vzorkování, Příručka EURACHEM / NORDTEST TR 537, NORDTEST TR 604, Praha 2021.
- [3] TNI 01 4109-3 Pokyn pro vyjádření nejistoty měření. ČNI, Praha 2011.
- [4] ČSN ISO 5725 část 2, 4, 5, 6 Přesnost (pravdivost a preciznost) metod a výsledků měření, ÚNMZ.
- [5] NORDTEST Technical Report 537: Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories NORDTEST 2017.
- [6] CSLab, spol. s r.o.: Zprávy z PT, Praha 2014 – 2024.
- [7] ČSN ISO 13528 Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním, ÚNMZ.

V Praze, dne 12. 11. 2024

Ing. Alena Nižnanská

9. PŘÍLOHY

Příloha 1 – Plánovací list

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

Příloha 3 - Validace softwaru

Příloha 4 - Fotodokumentace – Vzorkování surové a povrchové vody, řeka Oslava

**Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/CHA/4/2024 (PT31), PT/S/SP/1/2024(PT6), programy PT6
2014 - 2024**