Testování vzorků znovuzískané asfaltové směsi

Doškolovací seminář Manažerů vzorkování odpadů dne 12. 11. 2019, Braškov, Kladno

1. Úvod

Společnost Forsapi, s.r.o. společně se společností UNIVERZA-SoP, s.r.o. zajišťují vzdělávání pracovníků laboratoří a konzultačních společností zabývajících se odběrem a vyhodnocením zkoušek vzorků odpadů. Jednotlivé vzdělávací semináře jsou věnovány vzorkování a zkoušení vybraných druhů odpadů. V průběhu seminářů jsou testovány rozličné postupy vzorkování odpadů a v návaznosti na ně i práce laboratoří s cílem postupné optimalizace a sjednocování metodiky (postupů) odběru vzorků a laboratorních prací tak, aby se zvyšovala spolehlivost informací o vlastnostech odpadů pro konečné uživatele.

Ve spolupráci se společnostmi Pozemní komunikace Bohemia, a.s. (PKB), Českým vysokým učením technickým Praha (ČVUT), TPA ČR, s.r.o. a ALS Czech Republic s.r.o. byl dne 12. 11. 2019 uspořádán doškolovací seminář zaměřený na problematiku nakládání se znovuzískanou asfaltovou směsí.

Hlavním cílem semináře bylo seznámit účastníky s problematikou testování znovuzískaných asfaltových směsí ve smyslu *vyhlášky Ministerstva životního prostředí ČR č.130/2019 Sb., kterou se stanoví kritéria, při jejichž splnění je znovuzískaná asfaltová směs vedlejším produktem nebo přestává být odpadem, a kritéria, při jejichž splnění asfaltová směs vyrobená z odpadní znovuzískané asfaltové směsi přestává být odpadem,* která je platná od 24.5.2019 a účinná od 1.6.2019.

V rámci teoretické části semináře se uskutečnila přednáška Ing. Jana Valentína, Ph.D. z ČVUT Praha týkající se konstrukce asfaltových vozovek, charakteristiky asfaltových směsí a diagnostiky komunikací, přednáška RNDr. Petra Kohouta (Forsapi s.r.o.) seznamující s výsledky testování asfaltových směsí v rámci semináře MVO v Havlíčkově Brodu v listopadu 2018, dále přednášky věnované aktuálním zkušenostem s testováním znovuzískaných asfaltových směsí po zavedení vyhlášky č.130/2019 Sb. – pana Martina Paradiče (ze společnosti VIAKONTROL) o zkušenostech se vzorkováním komunikací, Ing. Moniky Jankovské ze společnosti Monitoring s.r.o. seznamující s analytickou fází testování asfaltů, Ing. Pavla Branského ze společnosti ALS Czech Republic s.r.o. o technice úpravy a přípravy vzorků asfaltových směsí k analytické zkoušce a Ing. Zdeňka Veverky z UNIVERZA-SoP, s.r.o. o vydání nového metodického pokynu vydaného v rámci systému jakosti v oboru pozemních komunikací Ministerstvem dopravy, Odbor pozemních komunikací v září 2019 a s jeho možnými dopady na školenou problematiku.

Ve druhé části semináře měli účastníci možnost seznámit se s provozem Vývojového centra společnosti PKB a.s. v Kladně, jehož součástí je akreditovaná zkušební laboratoř a zkušební polygon pro pokládku asfaltových směsí. Účastníci mohli vidět techniku odběru vzorků z asfaltových komunikací, úpravu vzorků vývrtů komunikací a zařízení laboratoře.

Nadstavbou doškolovacího semináře byla mezilaboratorní porovnávací zkouška vzorků asfaltových směsí odebraných v předstihu před pořádáním semináře s cílem ověření vzájemné shody výsledků zkoušek a jejich dopadu na zařazování znovuzískaných asfaltových směsí podle kritérií stanovených ve vyhlášce č. 130/2019 Sb.

Účast na praktickém testování laboratoří přijalo 7 laboratoří, které standardně poskytují akreditované zkoušky pro účely dotčené vyhlášky v České republice. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich spolupráci a zejména za jejich velmi vstřícný přístup.

2. Cíl srovnávacího praktického testování

Mezilaboratorní porovnávací zkouška znovuzískaných asfaltových směsí sledovala samostatné dílčí cíle:

- ověření shody analytických metod při zkoušení znovuzískaných asfaltových směsí (ZAS),
- ověření shody úpravy vzorku ZAS a přípravy analytického vzorku,
- porovnání odlišných postupů odběru vzorku ZAS a jejich vlivu na výsledky zkoušek.

3. Zúčastněné laboratoře

Testování se účastnilo 7 zkušebních laboratoří akreditovaných ČIA. V Tabulce 1 je uveden přehled zúčastněných laboratoří. Laboratoře jsou v tabulce seřazeny v abecedním pořadí.

Tabulka 1: Přehled zúčastněných laboratoří (seřazených abecedně)

Název laboratoře	**Adresa laboratoře**
ALS Czech Republic s.r.o.	Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
Aquatest a.s.	Geologická 4, 152 00 Praha 5
Bioanalytika CZ s.r.o.	Píšťovy 820, 537 01 Chrudim
Ekologické laboratoře EMPLA, EMPLA AG spol. s r.o.	Za Škodovkou 305, 503 11 Hradec Králové
GEOtest, a.s., Hydrochemické laboratoře	Šmahova 1244/112, 627 00 Brno
Laboratoř Morava s.r.o.	Oderská 456, 74213 Studénka,
Monitoring s.r.o.	Novákových 439/6, 180 00 Praha 8

Každá z laboratoří stanovovala polycyklické aromatické uhlovodíky v rozsahu požadavků přílohy č. 1 tabulka 2 *vyhlášky č. 130/2019 Sb., kterou se stanoví kritéria, při jejichž splnění je znovuzískaná asfaltová směs vedlejším produktem nebo přestává být odpadem (stává se výrobkem), a kritéria, při jejichž splnění asfaltová směs vyrobená z odpadní znovuzískané asfaltové směsi přestává být odpadem a může být uvedena na trh jako výrobek*.

Všechny laboratoře se účastnily všech úloh mezilaboratorního porovnání, tzn., že realizovaly kroky pro splnění všech 3 cílů mezilaboratorního porovnání. Ve srovnání s běžnou praxí při provádění analytických zkoušek pro komerční účely prováděla většina laboratoří zkoušky pro jednotlivé účely vícenásobně, včetně extrakce a analýzy extraktu a výsledek sdělila jako průměrnou hodnotu jednotlivých měření, nebo poskytla vybraný výsledek podle vlastního uvážení.

Součástí mezilaboratorního porovnání byl rovněž podrobný popis přípravy a úpravy vzorku před vlastní zkouškou, použitá instrumentace a operační postup, resp. technická norma, ze které akreditovaná zkouška vychází.

V Tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty rozšířené nejistoty stanovení jednotlivých polycyklických aromatických uhlovodíků laboratoří. **Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech následujících tabulkách je konkrétní laboratoř označena vždy stejným číslem**

Tabulka 2: Přehled rozšířených nejistot stanovení zúčastněných laboratoří

Nejistoty stanovení		stanovení PAU						
		laboratoř						
Parametr	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
acenaften	%	30%	30%	30%	27%	21%	30%	40%
acenaftylen	%	30%	30%	30%	38%	21%	30%	40%
antracen	%	30%	30%	30%	30%	21%	30%	40%
benzo(a)antracen	%	30%	30%	30%	30%	21%	30%	40%
benzo(a)pyren	%	20%	30%	30%	34%	21%	30%	40%
benzo(b)fluoranten	%	20%	30%	30%	32%	21%	30%	40%
benzo(ghi)perylen	%	20%	30%	30%	32%	21%	30%	40%
benzo(k)fluoranten	%	20%	30%	30%	38%	21%	30%	40%
dibenzo(ah)antracen	%	20%	30%	30%	*	21%	30%	40%
fenantren	%	30%	30%	30%	26%	21%	30%	40%
fluoranten	%	30%	30%	30%	22%	21%	30%	40%
fluoren	%	40%	30%	30%	27%	21%	30%	40%
chrysen	%	20%	30%	30%	28%	21%	30%	40%
indeno(1,2,3-cd)pyren	%	30%	30%	30%	35%	21%	30%	40%
naftalen	%	40%	30%	30%	33%	21%	30%	40%
pyren	%	30%	30%	30%	21%	21%	30%	40%
Σ16PAU	%	**30%**	**30%**	**30%**	**38%**	**21%**	**30%**	**40%**

Vysvětlivky: * je uvedena suma látek Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren

4. Mezilaboratorní porovnání zkoušek

Pro jednotlivé cíle mezilaboratorního porovnání zkoušek byly připraveny laboratorní vzorky a z nich připraveny zkušební vzorky. Jednotlivé laboratoře postupovaly při plnění jednotlivých cílů mírně odlišně. Proto jsou postup odběru a přípravy vzorků, procedury přípravy a úpravy zkušebních vzorků jednotlivými laboratořemi a výsledky zkoušek uváděny samostatně pro každý jednotlivý cíl mezilaboratorního porovnání zkoušek.

4.1 Cíl 1: Ověření shody analytických metod při zkoušení ZAS

4.1.1 Vzorkovaný objekt

Pro účely testování laboratoří vybrali organizátoři cca 3 m dlouhý úsek silnice II. třídy č. 634 (Rudolfovská třída) České Budějovice - Rudolfov v obci Nové Vráto jako vzorkovaný soubor, na kterém společnost TPA ČR s.r.o. prováděla diagnostiku komunikace spojenou s odběry vzorků pro účely vyhlášky č. 130/2019 Sb. Úsek komunikace č. 634 je znázorněn na obrázku 1.

Obrázek 1: Vzorkovaný úsek komunikace č. 634

4.1.2 Odběr vzorku

<u>Vzorky označené STANDARD, OBRUS a PODKLAD</u>

Na úseku cca 3 m komunikace č. 634 v jízdním pruhu ve směru z Vráta na České Budějovice byl vrtačkou pro pořizování jádrových vývrtů proveden odběr 12 vzorků (vývrtů). Vzorky (vývrty) o průměru 100 mm a s celkovou délkou získaného kompaktního jádra přibližně 250 mm. Vzorky postihují celou konstrukční vrstvu vozovky stmelenou asfaltem (či asfaltodehtem). Vývrty byly provedeny standardním, vrtáním s výplachem vodou (obrázek 2).

Obrázek 2: Odběr vzorku a odebraný jádrový vzorek

<u>Vzorek označený "VZOREK 1"</u>

Druhou použitou metodou odběru vzorku byl odběr vzorku s použitím vrtání příklepovou vrtačkou. Ve 3 bodech v sousedství jádrového vrtání byly vyvrtány 3 otvory do hloubky 7 cm (uvedená hloubka vrtu představuje vrstvu komunikace OBRUS a hloubka vrtání byla určena podle vzhledu vrstev komunikace zřetelných na jádrových vzorcích - vývrtech).

Obrázek 3: Odběr vzorku příklepovou vrtačkou

Vzorek z otvorů byl vysát průmyslovým vysavačem (obrázek 3). Odebraný vzorek byl označen jako **VZOREK 1**.

4.1.3 Příprava vzorku

<u>Vzorek označený "STANDARD"</u>

Odebrané vzorky ve formě vrtných jader (vývrty) byly převezeny do Silniční laboratoře Fakulty stavební ČVUT v Praze. Zde byly vývrty při laboratorní teplotě a v temnu 3 dny uskladněny.

Následně byl každý vzorek (vývrt) upraven dělením s využitím kotoučové pily diamantovým řezným kotoučem.

Při úpravě byla odříznuta obrusná vrstva s menším dílem ložní vrstvy tak, aby celková část odříznutého vývrtu byla přibližně 7 cm (odříznutí 7 cm od horní hrany vývrtu – povrchu vozovky).

Dva takto připravené vzorky byly předány do laboratoře ALS Czech Republic s.r.o., která zajistila další úpravu vzorku:

Vzorek obrusné části vozovky (dva 7 cm vývrty o celkové hmotnosti 2,8 kg) byl zmražen kapalným dusíkem a poté byl podrcen na čelisťovém drtiči firmy Retsch na požadovanou zrnitost <1 mm. Následně byl vzorek promíchán (homogenizován), kvartován a vzniklé podíly umístěny do skleněných vzorkovnic. Do každé vzorkovnice bylo umístěno cca 100 g upravené asfaltové drti. Celkem bylo naplněno 26 vzorkovnic. Každá vzorkovnice byla označena číslem: 1 až 26. Z této sady vzorkovnic bylo odebráno náhodným výběrem 7 vzorkovnic pro ověření homogenity takto připravených vzorků.

Ve vzorku z každé ze 7 vzorkovnic byl stanoven obsah 16 PAU, a to v duplicitním stanovení. Pro přípravu (extrakci) a analýzu byl použit standardní postup ALS CR (množství vzorku pro extrakci 5 g).

Byla vypočítána variabilita stanovení sumy 16 PAU v testovaných vzorcích:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \overline{x})^2}{n - 1}}$$

kde, „s" je výběrová směrodatná odchylka

Variabilita stanovení sumy 16 PAU provedených u 7 vzorků 14 zkouškami vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou RSD je 4,2%.

Pro odhad variability stanovení vypočítaný z průměrů duplicitních stanovení pak byl použit výpočet:

$$s = \sqrt{n}\, s_x\,, \text{ n=2}$$

Relativní preciznost stanovení (vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka) RSD (suma 16PAU) byla stanovena na 5,1%.

Analýzou rozptylu bylo prokázáno, že „between-bottle" variabilita je nevýznamná (pro hladinu významnosti 0,05) a materiál lze považovat za dostatečně homogenní (při použití navážky alespoň 5 g).

Po uvedeném ověření variability připravených vzorků byly vzorky nepoužité k ověření homogenity doručeny jednotlivým laboratořím účastnícím se mezilaboratorního testu s instrukcemi:

„Součástí balíčku je vzorek připravený pro testování znovuzískaných asfaltových směsí podle vyhlášky č. 130/2019 Sb. Vzorek slouží k ověření shody laboratoří v analytickém stanovení. Vzorek byl připraven jako standard a jeho homogenita byla ověřena analýzami pro navážku 5 g.
Pro vaše stanovení, prosím, použijte minimální navážku 5 g (popř. vyšší).“

Vzorek označený “VZOREK 1”

Vzorek odebraný příklepovou vrtačkou byl prachovitý. Prach zachycený průmyslovým vysavačem (celková hmotnost vzorku byla 769 g ze všech tří vrtů) byl vysypán na pracovišti firmy Forsapi s.r.o. do homogenizační nádoby, homogenizován mícháním v nádobě a pomocí děličky rozdělen na 8 vzorků umístěných do 8 vzorkovnic (hmotnost obsahu jednotlivých vzorkovnic se pohybovala mezi 94 až 96 g). Vzorkovnice se vzorky byly předány zástupcům laboratoří přítomným na doškolovacím semináři s následujícími instrukcemi:

„Vzorek upravujte a analyzujte postupy, které standardně používáte pro stanovení PAU dle vyhlášky č.130/2019. S výsledky, prosím, reportujte údaje uvedené v přiložené tabulce (pokud některé údaje nejsou pro ověřování daného prvku aktuální, nevyplňujte je).“

4.1.4 Úprava a příprava vzorků “STANDARD” a ”VZOREK 1”, analytická zkouška

Přehled postupů jednotlivých laboratoří při úpravě a přípravě analytických vzorků před zkouškou, jak byly laboratořemi sděleny na základě dotazu organizátora, je uveden v Tabulce 3 společně s uvedením použité analytické metody (technické normy).

Z tabulky vyplývá:

- velikost zkušebního vzorku: laboratoře použily celý dodaný vzorek bez další úpravy,
- úprava zrnitosti analytického vzorku: laboratoře použily celý dodaný vzorek bez další úpravy,
- velikost analytického vzorku: laboratoře 2, 4, 5, 7 použily doporučenou minimální množství navážky pro extrakci 5 g, laboratoř 1 použila 20 – 25 g, laboratoř 6 10 g. Pouze laboratoř 3 nedodržela instrukci a pro extrakci použila navážku 1 g vzorku,
- extrakční činidla: **aceton** – laboratoře 1 a 4, **směs aceton/n-hexan** – laboratoře 2, 3, 4, 5 a 7 (poměry ve směsi nejsou identické – mění se 4:1 až 1:3), **směs aceton/heptan** – laboratoř 6.
- způsob extrakce: převládajícím postupem je sonifikace v ultrazvukové lázni (laboratoře 1,3,5,6,7), dále třepání na třepačce (laboratoř 2), resp. kombinace obou (laboratoř 4).
- doba extrakce: doby extrakce se liší, laboratoře 2, 3, 5, 7 extrahují po dobu 30 minut, laboratoře 4 a 6 po dobu 60 minut, laboratoř 1 více jak 12 hodin,
- analytické metody: laboratoře 1, 2, 4, 6 používají metodu GC/MS, laboratoře 3, 5 a 7 metodu HPLC,
- reportování výsledků: většina laboratoří prováděla zkoušky vícenásobně včetně extrakce a analýzy a výsledek reportovala jako průměrnou hodnotu provedených měření (laboratoře 1, 2, 3, 4, 5), nebo reportovala výsledek stanovený na základě provedených zkoušek podle vlastního uvážení (laboratoře 6 a 7) – nejedná se o průměrnou hodnotu stanovení.

Tabulka 3: Parametry úpravy a přípravy laboratorních vzorků na zkušební a analytické vzorky, analytická metoda použitá ke zkouškám

Položka	označení	označení laboratoře						
	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
Homogenizace vzorku	ano/ne	ANO	promíchání, kvartace	ne	ne	ano	ano	ne
Typ homogenizace (mletí/drcení/jiné)		Nebyla	Nebyla	vzorek již nebyl jinak upravován			homogenizace	nebyla homogenizace
Popis předúpravy vzorku (např. kvartace,...)		Nebyla	promíchání, kvartace		bez úpravy	celý	zpracován celý vzorek	
zkušební vzorek*)		100 g	100 g	1g	celý vzorek		celý vzorek	
navážka vzorků pro analýzu	g	20 -25 g	5 g	1g	5 g	STANDARD cca 5 g VZOREK 1 - 20 g	10 g	5
zrnitost analytického vzorku	mm	původní	pod 1 mm	původní	původní		pod 1 mm	
extrakční činidlo (u směsí poměr rozpouštědel)		Aceton	aceton / n-hexan (1/1, v/v)	hexan/aceton 6/4	1.navážka - aceton 2.navážka - aceton:hexan (4:1)	hexan:aceton 7:3	aceton/heptan poměr 1:8	aceton:n-hexan 1:1
množství extrakční směsi	ml	60 ml	20	10 ml	20	30	10 ml	20
doba extrakce	min.	> 12 hodin	30	30	60 minut	30	1 hod	30
Stručný popis způsobu extrakce (Soxhlet, ultrazvuk, provedená čištění a zakoncentrování extraktu atd.)		30 minut ultrazvuk, stání, ředění, přidání IS a analýza	třepání; odebrání vrstvy n-hexanu; filtrace; ředění 1/19	ultrazvuk, bez čištění	třepačka 1 hodinu + ultrazvuk 20 minut, čištění na sloupci silikagelu	ultrazvuk	ultrazvuk, bez zakoncentrování	ultrazvuk, zakoncentrování
analytická metoda (instrumentace, kolona, detektor, způsob kvantifikace, deklarovaná nejistota měření, limit stanovitelnosti)		GC-MS/MS, Agilent 7000A, DB5 MS 30 m, 0.25 mm, 0.2µm, Metoda vnitřního standardu, 1 ng/ 100 ul	• plynový chromatograf Agilent 7890B • hmotnostní detektor s trojitým kvadrupólem Agilent 7000C • kapilární kolona Supelco SLB-5 MS (20 m x 0,180 mm x 0,18 µm)• kvantifikace metodou extrakčního interního standardu, účinnost extrakce je monitorována pomocí surrogate standardů • rozšířená nejistota = 30 %, LOR = 0.2 mg/kg pro jednotlivé PAU a 3.2 mg/kg pro sumu 16 PAU	standardní HPLC/DAD/FLD, kolona PAH Merck, LOQ 0,1 mg/kg	GC/MS, kolona Rxi-PAH, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, způsob kvantifikace - kalibrační křivka + interní standardy, nejistoty měření uvedeny u jednotlivých látek	HPLC, fluorescenční detektor, UV detektor	GC/MS, kolona DB5, interní kalibrace, nejistota 30 %, limit st. pro tento typ vzorků <0,5 mg/kg	HPLC kolona: SUPECOSIL LC-PAH (20x2.1 mm, 5 µm) detektor PDA-LAMP D2 FLUD
Je reportovaný výsledek průměrem z více stanovení? (ano/ne, z kolika?)		3 (Opakované analýzy byly provedeny celé, včetně navážky a extrakce)	STANDARD - ano (n=2) opakovaná měření byla vždy provedena novými extrakcemi a novou analýzou VZOREK 1 ne (n=1)	ano 2 (opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou)	STANDARD ano/7 (připraveny 2 samostatné navážky, z nich získán extrakt, z 1. extraktu 2 alikvóty pro zkoušku, z 2.extraktu alikvóty pro zkoušku) VZOREK 1 ano/4 (připraveny 2 samostatné navážky, z nich získán extrakt, z každého extraktu 2 alikvóty pro zkoušku)	ano ze tří (opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou)	ne (měřeno 3x, vybrán jeden výsledek)	ANO ze 3 (hodnoty měly rozptyl) vždy nová extrakce. Pozor udávaný výsledek není průměr, ale hodnota, která byla naměřena a je mezi dvěma dalšími anebo měla hezčí peaky.
Postup dle normy? (ano/ne; jaká norma?)		technika dle DIN ISO 18287	ANO - ČSN EN 15527	ne	ČSN EN 15527	vychází z ČSN EN 16181	interní SOP	ANO (ČSN P CEN/TS 16181)

4.1.5 Výsledky stanovení PAU

Vzorek označený "STANDARD"

Přehled výsledků zkoušek PAU v jednotně připraveném vzorku STANDARD je uveden v Tabulce 4.

Tabulka 4: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině vzorku STANDARD

Vzorek STANDARD		Koncentrace PAU						
		laboratoř						
Parametr	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
acenaften	mg/kg suš.	2.37	2.86	0.9	2.107	1.07	2.48	2.99
acenaftylen	mg/kg suš.	<0.1	< 0.2	<0.1	0.082	<0,2	<0,5	0.02
antracen	mg/kg suš.	1.45	1.49	1.01	1.442	1.19	2.57	3.04
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	1.86	2.37	1.69	1.563	1.79	2.83	5.80
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1.49	1.66	0.92	1.352	1.01	2.4	4.51
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	1.97	2.25	1.25	1.496	1.29	5	4.08
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	1.01	1.21	0.56	0.885	0.4	4.08	2.57
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	0.67	0.78	0.61	0.672	0.67	1.09	2.49
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	0.36	0.21	0.18	*	<0,1	<0,5	0.21
fenantren	mg/kg suš.	4.63	5.67	4.21	4.67	4.76	8.07	13.33
fluoranten	mg/kg suš.	6.14	8.21	5.87	5.812	6.07	8.78	20.15
fluoren	mg/kg suš.	2.04	2.5	1.64	1.948	1.8	3.02	5.08
chrysen	mg/kg suš.	1.3	2.23	0.94	1.397	1.19	1.76	5.51
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0.6	1.22	0.48	0.788	0.54	2.56	1.83
naftalen	mg/kg suš.	3.38	3.98	3.22	2.046	4.36	3.65	9.87
pyren	mg/kg suš.	4.68	5.67	3.18	4.008	3.63	6.16	12.89
Σ16PAU	mg/kg suš.	**34.0**	**42.3**	**26.7**	**30.3**	**29.8**	**54.5**	**94.4**

Vysvětlivky: * je uvedena suma látek Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren

Výsledné hodnoty **ΣPAU** se pohybovaly v rozpětí 26,7 mg/kg suš. (laboratoř 3) až 94,4 mg/kg sušiny (laboratoř 7). Rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou **ΣPAU** je téměř 40 mg/kg suš.

V Tabulce 5 jsou uvedeny statistické charakteristiky naměřených výsledků zkoušek.

Tabulka 5: Statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU v sušině vzorku STANDARD

Koncentrace PAU							
Vzorek STANDARD							
Parametr	jednotka	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
acenaften	mg/kg suš.	2.1	2.4	0.83	39.1%	0.9	3.0
acenaftylen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
antracen	mg/kg suš.	1.7	1.5	0.76	43.5%	1.0	3.0
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	2.6	1.9	1.50	58.6%	1.6	5.8
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1.9	1.5	1.25	65.4%	0.9	4.5
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	2.5	2.0	1.48	59.7%	1.3	5.0
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	1.5	1.0	1.33	86.8%	0.4	4.1
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	1.0	0.7	0.68	68.0%	0.6	2.5
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
fenantren	mg/kg suš.	6.5	4.8	3.29	50.8%	4.2	13.3
fluoranten	mg/kg suš.	8.7	6.1	5.18	59.4%	5.8	20.1
fluoren	mg/kg suš.	2.6	2.0	1.20	46.5%	1.6	5.1
chrysen	mg/kg suš.	2.0	1.4	1.58	77.3%	0.9	5.5
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	1.1	0.8	0.79	68.6%	0.5	2.6
naftalen	mg/kg suš.	4.4	3.7	2.54	58.2%	2.0	9.9
pyren	mg/kg suš.	5.7	4.7	3.33	57.9%	3.2	12.9
Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren	mg/kg suš.	1.4	1.0	0.88	62.9%	0.7	3.1
Σ16PAU	mg/kg suš.	44.8	34.1	24.0	53.5%	26.7	94.4

vysvětlivky: N nevyhodnocováno - nejednotné meze stanovitelnosti

Relativní směrodatná odchylka naměřených hodnot Σ16 PAU je 53,5%. Pro většinu ukazatelů byla hodnota RSD nad 50%, RSD menší než 50% byla zjištěna u stanovení acenaftenu (39,1%) a antracenu (43,5%). Poměrně značné rozdíly jsou pozorovány u karcinogenu - benzo(a)pyren (zjištěné minimum je 0,9 mg/kg v sušině, maximum 4,5 mg/kg v sušině). Relativní směrodatná odchylka souboru byla pro ukazatel benzo(a)pyren 65,4%.

Výsledky stanovení jednotlivých laboratoří byly posuzovány na konfidenční hladině 95% (hladina spolehlivosti 5%). Pro tuto hladinu spolehlivosti byl ze 7 výsledků presentovaných laboratořemi stanoven konfidenční interval, ve kterém leží skutečná hodnota průměru ukazatele ΣPAU podle vztahu:

$$L = \bar{x} \pm \frac{t_a}{\sqrt{n}} s$$

kde hodnota s - odhad směrodatné odchylky, t_a hodnota parametru Studentova rozdělení na zvolené pravděpodobnostní úrovni, $\bar{x}$ aritmetický průměr měření.

Konfidenční interval pro konfidenční hladinu 95% z provedených stanovení je:

$$L \in \ll 22.6 \text{ mg/kg suš}; 66.9 \text{ mg/kg suš.} \gg$$

Mimo konfidenční interval se nachází výsledek stanovení laboratoře 7. Výsledek laboratoře 7 je o 27,4 mg/kg sušiny vyšší, než je horní mez konfidenčního intervalu L.

Při dalším hodnocení byl výsledek laboratoře 7 ze souboru odstraněn jako odlehlý a byly opakovaně stanoveny statistické charakteristiky redukovaného souboru výsledků (Tabulka 6) a znovu vypočítán konfidenční interval L.

Po vyřazení výsledků laboratoře 7 je shoda mezi výsledky lepší – relativní směrodatná odchylka pro ΣPAU je 29,4%.

Konfidenční interval pro konfidenční hladinu 95% (hladina spolehlivosti 5%) po vyřazení výsledků laboratoře 7 je:

$$L \in \ll 25.2 \text{ mg/kg suš.}; 47.8 \text{ mg/kg suš} \gg$$

Mimo nově stanovený konfidenční interval se nachází výsledek stanovení laboratoře 6 i laboratoře 7.

Tabulka 6: Statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU v sušině vzorku STANDARD-bez laboratoře 7

Koncentrace PAU							
Vzorek STANDARD							
Parametr	jednotka	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
acenaften	mg/kg suš.	2.0	2.2	0.80	40.6%	0.9	2.9
acenaftylen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
antracen	mg/kg suš.	1.5	1.4	0.54	35.7%	1.0	2.6
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	2.0	1.8	0.48	24.0%	1.6	2.8
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1.5	1.4	0.53	36.3%	0.9	2.4
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	2.2	1.7	1.42	64.4%	1.3	5.0
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	1.4	0.9	1.37	100.6%	0.4	4.1
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	0.7	0.7	0.18	23.5%	0.6	1.1
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
fenantren	mg/kg suš.	5.3	4.7	1.42	26.7%	4.2	8.1
fluoranten	mg/kg suš.	6.8	6.1	1.32	19.4%	5.8	8.8
fluoren	mg/kg suš.	2.2	2.0	0.51	23.8%	1.6	3.0
chrysen	mg/kg suš.	1.5	1.3	0.46	31.3%	0.9	2.2
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	1.0	0.7	0.80	77.1%	0.5	2.6
naftalen	mg/kg suš.	3.4	3.5	0.80	23.2%	2.0	4.4
pyren	mg/kg suš.	4.6	4.3	1.17	25.8%	3.2	6.2
Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren	mg/kg suš.	1.3	0.9	0.91	70.7%	0.7	3.1
Σ16PAU	mg/kg suš.	36.5	32.2	10.7	29.4%	26.7	54.5

vysvětlivky: N nevyhodnocováno - nejednotné meze stanovitelnosti

Protože většina laboratoří prováděla zkoušky vícenásobně, včetně extrakce a analýzy extraktu, je možné posoudit heterogenitu připraveného vzorku STANDARD.

Jednotlivé naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 7 společně s vyjádřením variability měření (pomocí relativní směrodatné odchylky – RSD - vypočtené z rozpětí jednotlivých měření dotčené laboratoře).

Variabilita měření se v jednotlivých laboratořích (vyjádřená jako RSD z rozpětí výsledků jednotlivých měření) pohybovala od 2,7 % (laboratoř 6) až pod 25% (laboratoř 4), průměrná variabilita v laboratořích dosáhla 9,5%. *(Laboratoř 4 při testování použila více postupů s odlišnými extrakčními činidly)*.

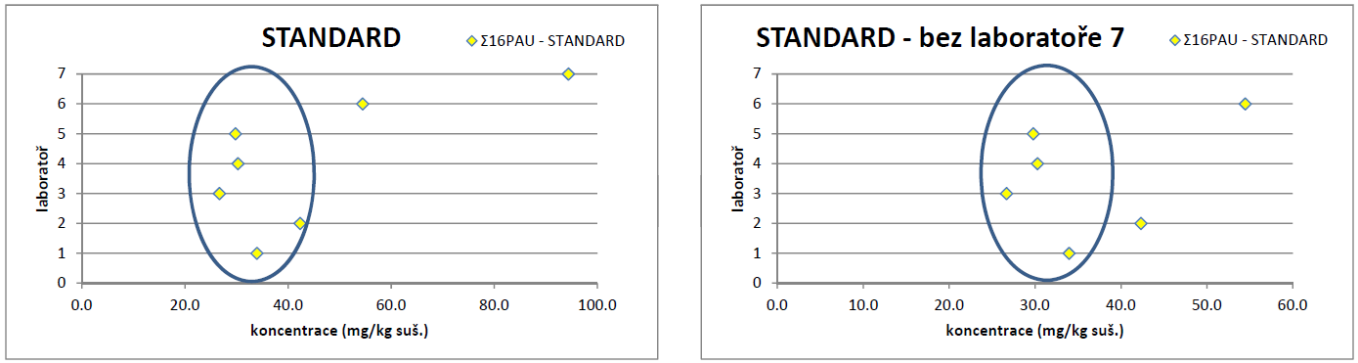
Z obrázků 4 a 5 vyplývá, že výsledky laboratoří 1 až 5 tvoří jedno rozdělení, zatímco výsledky laboratoří 6 a 7 do identického rozdělení nepatří.

Tabulka 7: Přehled výsledků a jednotlivých měření stanovení ΣPAU ve vzorku STANDARD

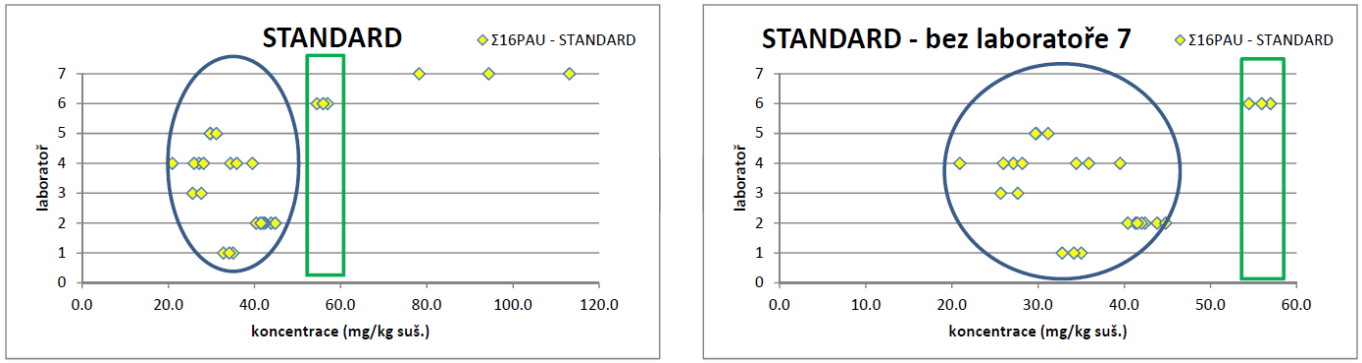
Vzorek STANDARD		Koncentrace ΣPAU																										
		laboratoř																										
Parametr	jednotka	**1**			**2**							**3**		**4**							**5**			**6**			**7**		
ΣPAU - výsledek	mg/kg suš.	**34**			**42.3**							**26.7**		**30.3**							**29.8**			**54.5**			**94.4**		
ΣPAU - jednotlivá měření	mg/kg suš.	**35.0**	**32.8**	**34.1**	**43.8**	**41.3**	**44.8**	**42.4**	**40.4**	**42.0**	**41.5**	**25.6**	**27.6**	**20.9**	**27.1**	**34.4**	**25.9**	**28.2**	**39.5**	**35.9**	**29.8**	**29.7**	**31.2**	**54.5**	**57.0**	**55.9**	**94.4**	**113.1**	**78.2**
počet měření		**3**			**7**							**2**		**7**							**3**			**3**			**3**		
RSD	%	3.9%			3.8%							6.6%		25.0%							2.9%			2.7%			21.7%		

Grafické znázornění rozložení výsledků a jednotlivých měření je znázorněno na obrázcích 4 a 5.

Obrázek 4: Rozložení výsledků stanovení



Obrázek 5: Rozložení jednotlivých zkoušek



Vzorek označený "VZOREK 1"

Přehled výsledků zkoušek PAU v jednotně připraveném vzorku VZOREK 1 je uveden v Tabulce 8.

Tabulka 8: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině vzorku VZOREK 1

Vzorek 1		Koncentrace PAU						
		laboratoř						
Parametr	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
acenaften	mg/kg suš.	1.85	2.6	1.08	1.853	1.24	2.39	12.46
acenaftylen	mg/kg suš.	<0.1	< 0.2	<0.1	0.042	<0,2	<0,5	<0.1
antracen	mg/kg suš.	2.18	1.55	1.03	1.254	1.27	3.06	21.48
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	1.74	2.88	2.06	2.162	2.46	1.76	33.17
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	2.4	1.98	1.11	1.404	1.54	1.64	23.13
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	2.39	2.76	1.02	1.591	1.57	3.35	20.91
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	0.45	1.52	0.78	0.795	0.87	3.28	13.73
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	1.84	0.89	0.52	0.834	0.93	1.27	13.44
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	0.12	< 0.2	0.28	*	<0,1	<0,5	1.31
fenantren	mg/kg suš.	5.56	6.19	8.06	4.553	8.69	7.42	70.40
fluoranten	mg/kg suš.	8	9.3	9.03	6.615	9.73	7.54	85.59
fluoren	mg/kg suš.	1.76	2.3	1.12	1.682	2.56	2.07	15.95
chrysen	mg/kg suš.	2.45	2.56	1.14	1.93	1.53	2.23	30.39
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0.25	1.9	0.4	1.14	0.82	2.49	9.21
naftalen	mg/kg suš.	1.69	1.81	0.36	0.976	0.48	1.51	20.69
pyren	mg/kg suš.	5.99	6.43	5.14	4.615	5.62	5.93	63.56
Σ16PAU	mg/kg suš.	**38.7**	**44.7**	**33.1**	**31.4**	**39.3**	**45.9**	**435.4**

Vysvětlivky: * je uvedena suma látek Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren

Výsledné hodnoty **stanovení ΣPAU** se v jednotlivých laboratořích pohybovaly v rozpětí 31,4 mg/kg suš. (laboratoř 4) až 435,4 mg/kg sušiny (laboratoř 7). Rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou **ΣPAU** je cca 404 mg/kg suš.

V Tabulce 9 jsou uvedeny statistické charakteristiky naměřených dat.

Tabulka 9: Statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU v sušině vzorku VZOREK 1

Koncentrace PAU							
Vzorek 1							
Parametr	jednotka	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
acenaften	mg/kg suš.	3.4	1.9	4.05	120.9%	1.1	12.5
acenaftylen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
antracen	mg/kg suš.	4.5	1.6	7.50	165.0%	1.0	21.5
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	6.6	2.2	11.72	177.5%	1.7	33.2
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	4.7	1.6	8.12	171.1%	1.1	23.1
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	4.8	2.4	7.15	149.0%	1.0	20.9
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	3.1	0.9	4.80	156.8%	0.5	13.7
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	2.8	0.9	4.70	166.9%	0.5	13.4
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	1.31
fenantren	mg/kg suš.	15.8	7.4	24.10	152.2%	4.6	70.4
fluoranten	mg/kg suš.	19.4	9.0	29.21	150.5%	6.6	85.6
fluoren	mg/kg suš.	3.9	2.1	5.32	135.8%	1.1	16.0
chrysen	mg/kg suš.	6.0	2.2	10.75	178.2%	1.1	30.4
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	2.3	1.1	3.14	135.8%	0.3	9.2
naftalen	mg/kg suš.	3.9	1.5	7.41	188.6%	0.4	20.7
pyren	mg/kg suš.	13.9	5.9	21.91	157.6%	4.6	63.6
Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren	mg/kg suš.	2.7	1.1	3.58	134.7%	0.4	10.5
Σ16PAU	mg/kg suš.	95.8	39.6	149.9	156.5%	31.4	435.4

vysvětlivky: N nevyhodnocováno - nejednotné meze stanovitelnosti

Relativní směrodatná odchylka naměřených hodnot sumy 16 PAU je 156,5%. Výsledek je ale zcela evidentně ovlivněn odlehlou hodnotou výsledku laboratoře 7.

Při dalším hodnocení byl výsledek laboratoře 7 ze souboru odstraněn jako odlehlý a byly opakovaně stanoveny statistické charakteristiky redukovaného souboru výsledků (tabulka 10) a znovu vypočítán konfidenční interval L.

Tabulka 10: Statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU v sušině vzorku VZOREK 1 - bez laboratoře 7

Koncentrace PAU							
Vzorek 1							
Parametr	jednotka	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
acenaften	mg/kg suš.	1.8	1.9	0.60	32.9%	1.1	2.6
acenaftylen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
antracen	mg/kg suš.	1.7	1.4	0.77	44.4%	1.0	3.1
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	2.2	2.1	0.44	20.1%	1.7	2.9
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1.7	1.6	0.45	27.0%	1.1	2.4
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	2.1	2.0	0.87	41.2%	1.0	3.4
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	1.3	0.8	1.04	81.0%	0.5	3.3
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	1.0	0.9	0.46	43.5%	0.5	1.8
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
fenantren	mg/kg suš.	6.7	6.8	1.58	23.4%	4.6	8.7
fluoranten	mg/kg suš.	8.4	8.5	1.19	14.2%	6.6	9.7
fluoren	mg/kg suš.	1.9	1.9	0.51	26.6%	1.1	2.6
chrysen	mg/kg suš.	2.0	2.1	0.55	28.0%	1.1	2.6
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	1.2	1.0	0.88	75.1%	0.3	2.5
naftalen	mg/kg suš.	1.1	1.2	0.63	55.0%	0.4	1.8
pyren	mg/kg suš.	5.6	5.8	0.65	11.6%	4.6	6.4
Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren	mg/kg suš.	1.4	1.0	1.00	74.0%	0.4	3.0
Σ16PAU	mg/kg suš.	39.2	39.2	6.2	15.8%	31.4	45.9

vysvětlivky: N nevyhodnocováno - nejednotné meze stanovitelnosti

Po vyřazení výsledků laboratoře 7 je shoda mezi výsledky lepší – relativní směrodatná odchylka pro ΣPAU je 15,8%. **Shoda mezi výsledky je lepší než v případě vzorku STANDARD.**

Konfidenční interval pro konfidenční hladinu 95% (hladinu spolehlivosti 5%) po vyřazení výsledků laboratoře 7 je:

$$L \in \ll 32.7 \text{ mg/kg suš.}; 45.7 \text{ mg/kg suš.} \gg$$

Pod dolní mezí konfidenčního intervalu se nacházejí výsledky stanovení laboratoře 4 (ΣPAU=31,4 mg/kg suš.). Nad horní mezí konfidenčního intervalu se nachází velmi těsně výsledek stanovení laboratoře 6 (ΣPAU=45,9 mg/kg suš.) a laboratoře 7 ((ΣPAU=435,4 mg/kg suš.).

Protože většina laboratoří prováděla zkoušky vícenásobně, včetně extrakce a analýzy extraktu, je možné posoudit heterogenitu vzorku VZOREK 1 a preciznost přípravy vzorku a jeho analýzy.

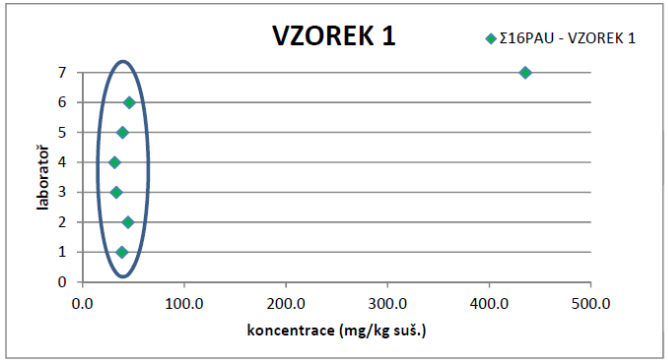
Jednotlivé naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 11 společně s vyjádřením variability měření (pomocí relativní směrodatné odchylky vypočtené z rozpětí měření).

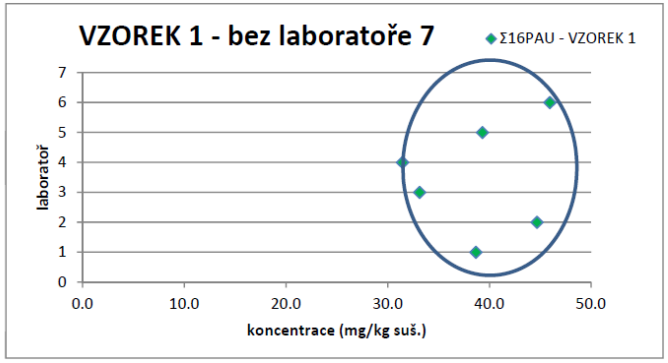
Tabulka 11: Přehled výsledků a jednotlivých měření stanovení ΣPAU ve vzorku VZOREK 1

Vzorek VZOREK 1		Koncentrace ΣPAU																
		laboratoř																
Parametr	jednotka	**1**			**2**	**3**		**4**				**5**			**6**			**7**
Σ16PAU - výsledek	mg/kg suš.	**38.7**			**44.7**	**33.1**		**31.4**				**39.3**			**45.9**			**435.4**
Σ16PAU - jednotlivá měření	mg/kg suš.	**39.4**	**43.3**	**37.7**	**44.7**	**33.1**	**33.1**	**30.3**	**29.3**	**31.8**	**32.3**	**39.3**	**38.7**	**38.9**	**45.9**	**46.0**	**47.7**	**435.4**
počet měření		**3**			**1**	**2**		**4**				**3**			**3**			**1**
RSD	%	8.2%			-	0.1%		4.7%				1.0%			2.3%			-

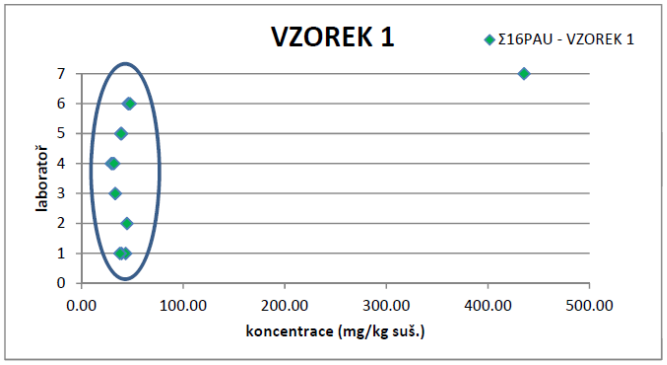
Grafické znázornění rozložení výsledků a jednotlivých měření je znázorněno na obrázcích 6 a 7.

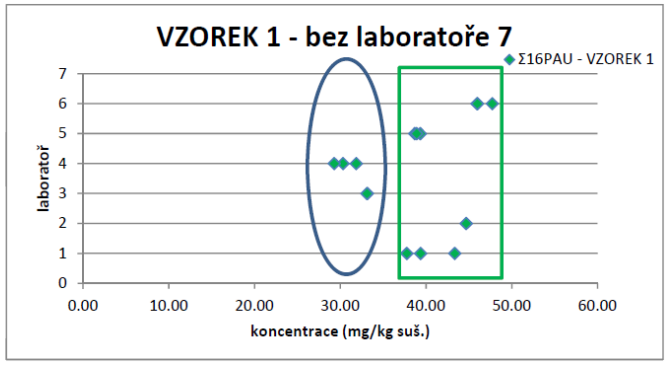
Obrázek 6: Rozložení výsledků stanovení





Obrázek 7: Rozložení jednotlivých zkoušek





Variabilita měření se v jednotlivých laboratořích (vyjádřená jako RSD z rozpětí hodnot) pohybovala od 0,1 % (laboratoř 3) až pod 8,2% (laboratoř 1), průměrná variabilita v laboratořích dosáhla 3,3%.

Z obrázku 6 vyplývá, že výsledky laboratoří 1 až 6 tvoří jedno rozdělení, výsledky laboratoře 7 do daného rozdělení nepatří. Pokud jsou uvažována všechna měření (obrázek 7), je možné naměřené hodnoty rozdělit do 2 nezávislých souborů: laboratoře 3 a 4 tvoří 1. skupinu, laboratoře 1, 2, 5 a 6 skupinu 2, měření laboratoře 7 je odlehlé.

4.2 Cíl 2: Ověření shody úpravy vzorku a přípravy analytického vzorku

4.2.1 Vzorkovaný objekt

Vzorkovaný objekt byl identický pro všechny cíle mezilaboratorního porovnání - cca 3 m dlouhý úsek silnice II. třídy č. 634 (Rudolfovská třída) České Budějovice - Rudolfov v obci Nové Vráto.

4.2.2 Odběr vzorku

Na úseku cca 3 m komunikace č. 634 v jízdním pruhu ve směru z Vráta na České Budějovice byl proveden vrtačkou pro pořizování jádrových vývrtů odběr 12 vzorků. Byly provedeny a odebrány vývrty o průměru 100 mm a s celkovou délkou vzorků přibližně 250 mm, aby se zajistil kompaktní vzorek všech asfaltem (či asfaltodehtem) stmelených vrstev vozovky.

4.2.3 Příprava vzorků označených „OBRUS“ a „PODKLAD“

Odebrané vzorky byly převezeny do Silniční laboratoře Fakulty stavební ČVUT v Praze. Zde byly vzorky (vývrty) při laboratorní teplotě a v temnu 3 dny uskladněny.

Následně byl každý vzorek (vývrt) upraven dělením s využitím kotoučové pily s diamantovým řezným kotoučem.

Při této fázi byla nejprve odříznuta obrusná vrstva s menším dílem ložní vrstvy tak, aby celková část odříznutého vývrtu byla přibližně 7 cm (odříznutí 7 cm od horní hrany vývrtu – povrchu vozovky) Takto získané vzorky byly uloženy na 2 dny pro vysušení při pokojové teplotě. **Tyto vzorky byly použity pro vzorky označené OBRUS.**

Obdobným způsobem bylo ze spodní hrany vývrtu odříznuto 12-14 cm. Tato část vzorku představuje nejspodnější část dehtem/asfaltodehtem stmelené podkladní vrstvy vozovky. Přítomnost dehtu v této vrstvě byla zjevná organolepticky - čichem byl identifikovatelný charakteristický zápach. I tyto vzorky byly uloženy na 2 dny při pokojové teplotě. **Tyto vzorky byly použity pro vzorky označené PODKLAD.**

V další fázi byly oddělené části vývrtů (vzorky **OBRUS** a **PODKLAD**) temperovány při teplotě 70-75°C po dobu 60-75 minut v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu. Tímto postupem je při běžné praxi zajišťováno, aby byl vzorek dobře dezintegrovatelný na jednotlivá menší či větší zrna kameniva obaleného pojivem. Vždy se souběžně nahřály a dezintegrovaly 8 vzorků stejného druhu. Ty byly následně (po vychladnutí materiálu na pokojovou teplotu a proběhlé dezintegraci) promíseny a takto vzniklý vzorek byl kvartací rozdělen opět na 8 vzorků pro obrusnou vrstvu (OBRUS) i podkladní vrstvu (PODKLAD). Celková hmotnost jednotlivého vzorku OBRUS byla přibližně 1,3 kg, každý vzorek PODKLAD měl hmotnost 2,5-3 kg. Takto připravené vzorky byly umístěné do igelitového pytlíku, který byl uzavřen.

Takto připravené vzorky byly předány do jednotlivých zúčastněných analytických laboratoří s následujícími instrukcemi:

„Ověření prvku 2): včera Vaši kolegové obdrželi dvojici vzorků: OBRUS a PODKLAD. Jedná se rozmělněná vrtná jádra připravená na ČVUT.
Vzorek OBRUS obsahuje PAU v koncentrační úrovni ΣPAU cca 20 – 70 mg/kg suš.
Vzorek PODKLAD obsahuje PAU v koncentrační úrovni ΣPAU ve stovkách mg/kg suš.
Každý vzorek upravujte a analyzujte samostatně postupy, které standardně používáte pro stanovení PAU dle vyhlášky č.130/2019. S výsledky, prosím, reportujte údaje uvedené v přiložené tabulce (pokud některé údaje nejsou pro ověřování daného prvku aktuální, nevyplňujte je).“

4.2.4 Úprava a příprava vzorků “OBRUS” a “PODKLAD”, analytická zkouška

Přehled postupů jednotlivých laboratoří při úpravě a přípravě zkušebních vzorků pro analytickou zkoušku je na základě dotazu organizátora uveden v tabulce 12 (vzorek OBRUS) a 13 (vzorek PODKLAD). Analytické postupy, způsob a doba extrakce byly identické jako při stanovení vzorku STANDARD a VZOREK 1 (proto nejsou v tabulkách již uváděny).

Odlišnosti mezi postupy jednotlivých laboratoří:

- typ homogenizace: laboratoře 1, 2 a 7 uvádějí chlazení při drcení vzorku (kapalným dusíkem, nebo suchým ledem), laboratoře 3, 4, 5 a 6 chlazení při drcení neuvádějí, nadrcen byl celý dodaný vzorek,
- velikost zkušebního vzorku: velikost zkušebního vzorku (tj. vzorku, ze kterého byly připraveny navážky pro extrakci) se pohybovala mezi 5 g (laboratoř 3) až byl použit celý vzorek (laboratoř 7), většina laboratoří k přípravě zkušebního vzorku použila kvartaci, laboratoř 4 vzorek ručně nadrtila, prosítovala přes síto 4 mm a k analýze použila podsítný podíl (ten představoval 25% až 31% z celkového vzorku),
- úprava zrnitosti analytického vzorku: laboratoře 2, 4 a 7 uvádějí zrnitost analytického vzorku pod 4 mm, laboratoř 3 pod 3 mm, laboratoř 1 pod 2 mm, laboratoře 5 a 6 pod 1 mm,
- velikost analytického vzorku: laboratoře 3, 5, 7 použily navážku 1 g, laboratoř 2 navážku 5 g, laboratoř 6 navážku 10 g, laboratoř 1 použila 20 – 25 g navážku pro extrakci, laboratoř 4 navážku 62 - 69 g,
- extrakční činidla: **aceton** – laboratoře 1 a 4, **směs aceton/n-hexan** – laboratoře 2, 3, 4, 5 a 7 (poměry ve směsi nejsou identické – mění se 4:1 až 1:3), **směs aceton/heptan** – laboratoř 6.
- množství extrakční směsi: množství směsi pro extrakci se u jednotlivých laboratoří pohybovalo mezi 10 ml (laboratoře 3, 5, 6) až 1000 ml (laboratoř 4),
- doba extrakce: doby extrakce se liší, laboratoře 2, 3, 5, 7 extrahují po dobu 30 minut, laboratoře 4 a 6 po 60 minut, laboratoř 1 více jak 12 hodin (laboratoř 4 uvádí u vzorku PODKLAD extrakci 12 hodin),
- reportování výsledků: většina laboratoří prováděla zkoušky vícenásobně včetně extrakce a analýzy a výsledek reportovala jako průměrnou hodnotu jednotlivých měření (laboratoře 1, 2, 3, 4, 5), nebo reportovala vybraný výsledek podle vlastního uvážení (laboratoře 6 a 7).

Tabulka 12: Parametry úpravy a přípravy laboratorních vzorků na zkušební a analytické vzorky – vzorek OBRUS

Položka	**označení**	označení laboratoře						
	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
Homogenizace vzorku	ano/ne	ANO	ano	ano	ano	ano	ano	ano
Typ homogenizace (mletí/drcení/jiné)		Mletí chlazené	přelití kapalným dusíkem, drcení	drcení - bylo prováděno bez chlazení, zrnitost neměřena, odhad: < 3 mm	drcení	mletí	mletí, homogenizace	mletí/suchý led
Popis předúpravy vzorku (např. kvartace,...)		Mletí chlazené	promíchání, kvartace	byl nadrcen celý daný vzorek	ruční drcení, prosévání přes síto 4 mm, analyzován podsítný podíl, nadsítný 74,9 %, podsítný 25,1 %	celý	kvartace	
zkušební vzorek*)		1442 g	150 g	5g	723 g	20g	byla zpracována část vzorku cca 1/3- 1/4 přesně nevím	nadrcen celý
navážka vzorků pro analýzu	g	20 -25 g	5 g	1g	62.3	cca 1	10 g	1
zrnitost analytického vzorku	mm	< 2 mm	pod 4 mm	neměřeno	pod 4 mm	<1	pod 3 mm	4mm
extrakční činidlo (u směsí poměr rozpouštědel)		Aceton	aceton / *n* -hexan (1/1, *v/v*)	hexan/aceton 6/4	1.navážka - aceton 2.navážka - aceton:hexan (4:1) 3.navážka - dichlormethan	hexan:aceton (7:3)	aceton/heptan poměr 1:8	aceton:n-hexan 1:1
množství extrakční směsi	ml	60 ml	20	10 ml	1000	10	10 ml	20
doba extrakce	min.	> 12 hodin	30	30	60 minut třepačka	30	1 hod	30
Je reportovaný výsledek průměrem z více stanovení? (ano/ne, z kolika?)		3 (Opakované analýzy byly provedeny celé, včetně navážky a extrakce)	ano (n=2) opakovaná měření byla vždy provedena novými extrakcemi a novou analýzou	ano 2 (opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou)	ano/3 opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou	ano ze tří (opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou)	ne (měřeno 3x, vybrán jeden výsledek)	ANO, 3 (hodnoty byly podobné) Vždy nová extrakce. Udávaný výsledek není průměr, ale hodnota, která byla naměřena a je mezi dvěma dalšími anebo měla hezčí peaky.

Tabulka 13: Parametry úpravy a přípravy laboratorních vzorků na zkušební a analytické vzorky – vzorek PODKLAD

Položka	**označení**	označení laboratoře						
	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
Homogenizace vzorku	ano/ne	ANO	ano	ano	ano	ano	ano	ano
Typ homogenizace (mletí/drcení/jiné)		Mletí chlazené	přelití kapalným dusíkem, drcení	drcení - bylo prováděno bez chlazení, zrnitost neměřena, odhad: < 3 mm	drcení	mletí	drcení, mletí, homogenizace	mletí/suchý led
Popis předúpravy vzorku (např. kvartace,...)		Mletí chlazené	promíchání, kvartace	byl nadrcen celý daný vzorek	ruční drcení, prosévání přes síto 4 mm, analyzován podsítný podíl, nadsítný 68,8 %, podsítný 31,2 %	celý	kvartace	
zkušební vzorek*)		3300 g	150 g	5g	265 g	20g	byla zpracována část vzorku cca 1/3- 1/4 přesně nevím	nadrcen celý
navážka vzorků pro analýzu	g	20 -25 g	5 g	1g	69.1	cca 1	10 g	1
zrnitost analytického vzorku	mm	< 2 mm	pod 4 mm	neměřeno	pod 4 mm	<1	pod 1 mm	4mm
extrakční činidlo (u směsí poměr rozpouštědel)		Aceton	aceton / *n* -hexan (1/1, *v/v*)	hexan/aceton 6/4	aceton	hexan:aceton (7:3)	aceton/heptan poměr 1:8	aceton:n-hexan 1:1
množství extrakční směsi	ml	60 ml	20	10 ml	1000	10	10 ml	20
doba extrakce	min.	> 12 hodin	30	30	12 hodin	30	1 hod	30
Je reportovaný výsledek průměrem z více stanovení? (ano/ne, z kolika?)		3 (Opakované analýzy byly provedeny celé, včetně navážky a extrakce)	ano (n=2) opakovaná měření byla vždy provedena novými extrakcemi a novou analýzou	ano 2 (opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou)	ne	ano ze tří (opakovaná měření byla provedena novými extrakcemi a novou analýzou)	ne (měřeno 3x, vybrán jeden výsledek)	ANO ze 3 (byly si podobné) vždy nová extrakce. Udávaný výsledek není průměr, ale hodnota, která byla naměřena a je mezi dvěma dalšími anebo měla hezčí peaky.

Vysvětlivky: *) množství vzorku odebraného po homogenizaci laboratorního vzorku k další přípravě analytického vzorku

4.2.5 Výsledky stanovení PAU

Vzorek označený OBRUS

Přehled výsledků zkoušek PAU ve vzorku OBRUS je uveden v Tabulce 14.

Tabulka 14: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině vzorku OBRUS

Vzorek OBRUS		Koncentrace PAU						
		laboratoř						
Parametr	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
acenaften	mg/kg suš.	3.6	4.03	1.05	4.62	1.31	4.86	3.16
acenaftylen	mg/kg suš.	0.1	< 0.2	<0.1	0.11	<0,2	<0,5	<0.1
antracen	mg/kg suš.	4.67	1.61	0.98	3.73	1.06	3.97	1.77
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	3.39	2.44	1.11	3.38	1.63	3.93	2.63
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	4.05	1.68	0.74	2.06	0.79	3.74	2.14
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	4.8	2.33	0.89	2.62	0.95	7.77	1.88
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	0.95	1.24	0.59	1.25	0.66	5.47	1.32
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	3.19	0.75	0.41	0.97	0.48	2.96	1.17
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	0.23	0.24	0.11	*	<0,1	1.81	0.09
fenantren	mg/kg suš.	12.3	6.09	5	14	5.12	11.84	6.75
fluoranten	mg/kg suš.	14.5	8.32	5.23	12.79	5.62	15.07	9.03
fluoren	mg/kg suš.	5.66	3.02	1	5.13	1.57	4.48	3.27
chrysen	mg/kg suš.	5.26	2.22	0.8	2.95	0.94	3.18	2.56
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0.58	1.55	0.63	2.38	0.72	3.28	0.92
naftalen	mg/kg suš.	5.41	14.5	0.62	3.44	0.76	7.83	19.99
pyren	mg/kg suš.	11.6	5.77	3.03	8.32	3.17	10.8	5.91
Σ16PAU	mg/kg suš.	**80.3**	**55.8**	**22.2**	**67.8**	**24.8**	**91.0**	**62.6**

Vysvětlivky: * je uvedena suma látek Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren

Výsledné hodnoty **ΣPAU** se pohybovaly v rozpětí 22,2 mg/kg suš. (laboratoř 3) až 91,0 mg/kg sušiny (laboratoř 6). Rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou **ΣPAU** je 69 mg/kg suš..

Podle způsobu odběru vzorku lze „čistě teoreticky“ považovat vzorky STANDARD a OBRUS za identické (byly připraveny ze vzorků odebraných identickým postupem v 3 m úseku komunikace).

V Tabulce 15 jsou uvedeny statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU.

Tabulka 15: Statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU v sušině vzorku OBRUS

Koncentrace PAU							
Vzorek OBRUS							
Parametr	jednotka	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
acenaften	mg/kg suš.	3.2	3.6	1.52	46.9%	1.1	4.9
acenaftylen	mg/kg suš.	N	N	N	N	N	N
antracen	mg/kg suš.	2.5	1.8	1.53	60.3%	1.0	4.7
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	2.6	2.6	1.01	38.4%	1.1	3.9
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	2.2	2.1	1.30	60.0%	0.7	4.1
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	3.0	2.3	2.47	81.3%	0.9	7.8
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	1.6	1.2	1.71	104.5%	0.6	5.5
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	1.4	1.0	1.16	82.0%	0.4	3.2
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	0.4	0.2	0.68	158.1%	<0.1	1.8
fenantren	mg/kg suš.	8.7	6.7	3.83	43.9%	5.0	14.0
fluoranten	mg/kg suš.	10.1	9.0	4.07	40.4%	5.2	15.1
fluoren	mg/kg suš.	3.4	3.3	1.76	51.0%	1.0	5.7
chrysen	mg/kg suš.	2.6	2.6	1.51	59.0%	0.8	5.3
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	1.4	0.9	1.04	72.2%	0.6	3.3
naftalen	mg/kg suš.	7.5	5.4	7.29	97.1%	0.6	20.0
pyren	mg/kg suš.	6.9	5.9	3.43	49.3%	3.0	11.6
Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren	mg/kg suš.	1.8	1.0	1.57	87.1%	0.7	5.1
Σ16PAU	mg/kg suš.	57.9	62.7	26.1	45.1%	22.2	91.0

vysvětlivky: N nevyhodnocováno - nejednotné meze stanovitelnosti

Relativní směrodatná odchylka naměřených hodnot sumy 16 PAU je 45,1%. Diference mezi výsledky s RSD nad 100% byla zjištěna u stanovení benzo(ghi)perylenu (105%) a dibenzo(ah)antracenu (158%). U ostatních ukazatelů byly relativní směrodatné odchylky v souboru většinou nad 50%, nejmenší variabilita byla pozorována u benzo(a)antracenu (38%). U benzo(a)pyrenu je zjištěné minimum 0,7 mg/kg v sušině, maximum 4,1 mg/kg v suš., relativní směrodatná odchylka souboru stanovení tohoto ukazatele dosáhla 60%.

Výsledky stanovení jednotlivých laboratoří byly posuzovány na konfidenční hladině 95% (hladina spolehlivosti 5%). Pro tuto hladinu spolehlivosti byl ze 7 výsledků stanoven konfidenční interval, ve kterém leží skutečná hodnota průměru ze stanovení všech laboratoří:

$$L \in \ll 33.8 \text{ mg/kg suš.}; 82.1 \text{ mg/kgs uš.} \gg$$

Pod dolní mezí konfidenčního intervalu se nacházejí výsledky stanovení laboratoře 3 (ΣPAU=22,2 mg/kg suš.) a laboratoře 5 (ΣPAU=24,8 mg/kg suš.). Nad horní mezí konfidenčního intervalu se nachází výsledek stanovení laboratoře 6 (ΣPAU=91,0 mg/kg suš.).

Většina laboratoří prováděla zkoušky vícenásobně včetně extrakce a analýzy extraktu, což umožňuje posoudit preciznost úpravy vzorku a analytického stanovení.

Jednotlivé naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 16 společně s vyjádřením variability měření (pomocí relativní směrodatné odchylky vypočtené z rozpětí měření).

Preciznost přípravy a úpravy vzorku společně s analýzou se v jednotlivých laboratořích (vyjádřená jako RSD z rozpětí hodnot) pohybovala od 5,7 % (laboratoře 5 a 6) až k 14% (laboratoř 3), průměrná variabilita stanovení ze všech laboratoří dosáhla 8,3%.

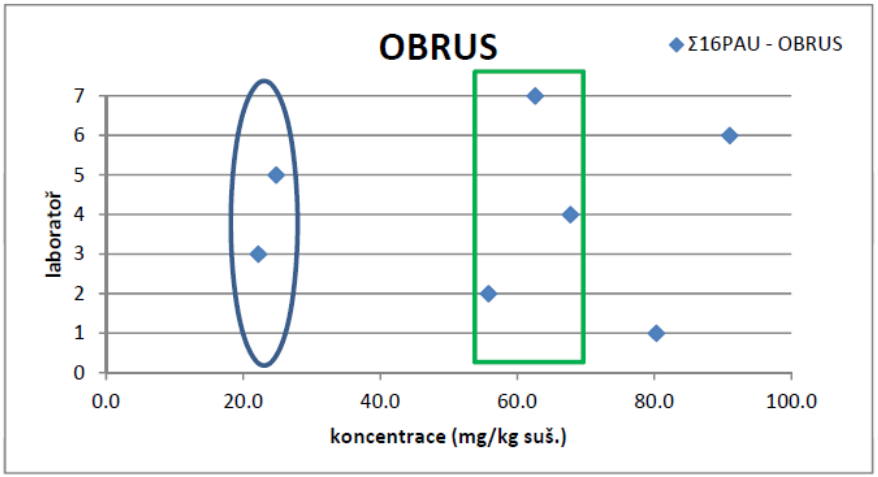
Z obrázku 8 vyplývá, že výsledky laboratoří 3 a 5 tvoří jedno rozdělení, výsledky laboratoří 2, 4 a 7 druhé rozdělení, laboratoře 1 a 6 do uvedených souborů nepatří. Pokud jsou uvažována všechna měření (obrázek 9), je možné naměřené hodnoty rozdělit do 3 nezávislých souborů: laboratoře 3 a 5 tvoří 1. skupinu, laboratoře 1, 2, 4 a 7 skupinu 2 a laboratoře 1 a 6 skupinu 3.

Přestože podle způsobu odběru a přípravy vzorku lze „čistě teoreticky“ považovat vzorky STANDARD a OBRUS za identické materiály, nebyla homogenita jednotlivých vzorků OBRUS při přípravě na ČVUT analyticky ověřována.

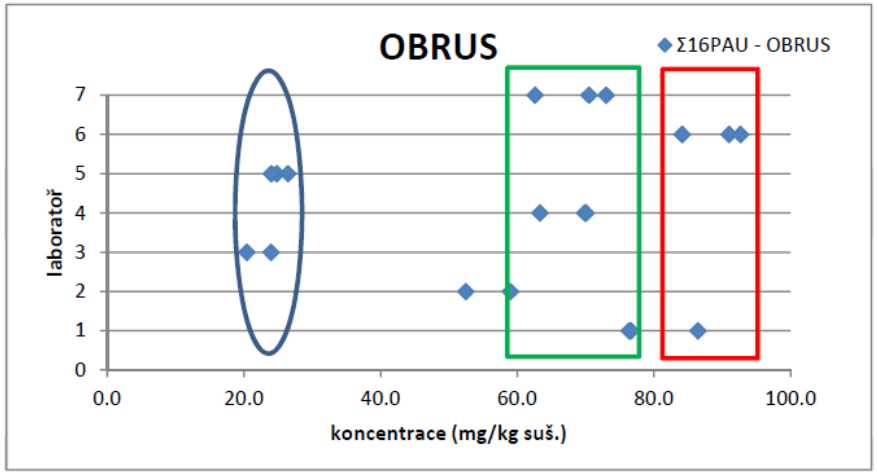
Tabulka 16: Přehled výsledků a jednotlivých měření stanovení ΣPAU ve vzorku OBRUS

Vzorek OBRUS		Koncentrace ΣPAU																		
		laboratoř																		
Parametr	jednotka	**1**			**2**		**3**		**4**			**5**			**6**			**7**		
Σ16PAU - výsledek	mg/kg suš.	**80.3**			**55.8**		**22.2**		**67.8**			**24.8**			**91**			**62.6**		
Σ16PAU - jednotlivá měření	mg/kg suš.	**86.4**	**76.4**	**76.6**	**52.5**	**59.0**	**20.4**	**24.0**	**70.0**	**63.3**	**69.9**	**24.8**	**26.4**	**24.0**	**91.0**	**92.7**	**84.1**	**62.6**	**70.5**	**73.0**
počet měření		**3**			**2**		**2**		**3**			**3**			**3**			**3**		
RSD	%	7.4%			10.4%		14.2%		5.9%			5.7%			5.7%			8.9%		

Grafické znázornění rozložení výsledků a jednotlivých měření je znázorněno na obrázcích 8 a 9.



Obrázek 8: Rozložení výsledků stanovení



Obrázek 9: Rozložení jednotlivých zkoušek

Vzorek označený PODKLAD

Přehled výsledků stanovení PAU ve vzorku PODKLAD je uveden v Tabulce 17.

Tabulka 17: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině vzorku PODKLAD

Vzorek PODKLAD		Koncentrace PAU						
		laboratoř						
Parametr	jednotka	1	2	3	4	5	6	7
acenaften	mg/kg suš.	142	135	36	327	42.7	260	51.36
acenaftylen	mg/kg suš.	2.9	0.44	18	7	22.1	6.14	<0.1
antracen	mg/kg suš.	175	158	118	462	126	511	252.70
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	190	195	187	394	203	377	370.60
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	112	113	72	242	82	218	260.20
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	135	148	78	233	85.5	515	222.70
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	117	82.9	34	113	41.5	325	138.70
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	51.3	44.7	43	160	50.2	235	146.70
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	24.5	4.88	3.07	*	<20	85.1	16.56
fenantren	mg/kg suš.	559	544	498	1623	547	1227	827.90
fluoranten	mg/kg suš.	507	539	474	1388	506	1109	931.90
fluoren	mg/kg suš.	84.8	131	118	395	119	293	154.70
chrysen	mg/kg suš.	86	169	83	329	90.8	290	353.70
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	103	99.7	15	189	35.9	175	96.29
naftalen	mg/kg suš.	178	204	84	103	103	288	197.90
pyren	mg/kg suš.	411	410	317	1042	352	923	689.50
Σ16PAU	mg/kg suš.	**2878.5**	**2978.6**	**2178.1**	**7007.0**	**2406.7**	**6837.2**	**4711.4**

Vysvětlivky: * je uvedena suma látek Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren

Výsledné hodnoty **ΣPAU** se pohybovaly v rozpětí 2178 mg/kg suš. (laboratoř 3) až 7007 mg/kg sušiny (laboratoř 4). Rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou **ΣPAU** je 4829 mg/kg suš..

V Tabulce 18 jsou uvedeny statistické charakteristiky naměřených dat.

Tabulka 18: Statistické charakteristiky výsledků stanovení PAU v sušině vzorku PODKLAD

Koncentrace PAU							
Vzorek PODKLAD							
Parametr	jednotka	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
acenaften	mg/kg suš.	142.0	135.0	113.66	80.0%	36.0	327.0
acenaftylen	mg/kg suš.	8.1	6.1	8.65	106.8%	<0.1	22.1
antracen	mg/kg suš.	257.5	175.0	163.08	63.3%	118.0	511.0
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	273.8	203.0	100.21	36.6%	187.0	394.0
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	157.0	113.0	80.01	51.0%	72.0	260.2
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	202.5	148.0	150.39	74.3%	78.0	515.0
benzo(ghi)perylen	mg/kg suš.	121.7	113.0	97.76	80.3%	34.0	325.0
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	104.4	51.3	76.41	73.2%	43.0	235.0
dibenzo(ah)antracen	mg/kg suš.	N	N	N	N	3.1	85.1
fenantren	mg/kg suš.	832.3	559.0	434.35	52.2%	498.0	1623.0
fluoranten	mg/kg suš.	779.3	539.0	365.67	46.9%	474.0	1388.0
fluoren	mg/kg suš.	185.1	131.0	114.37	61.8%	84.8	395.0
chrysen	mg/kg suš.	200.2	169.0	121.06	60.5%	83.0	353.7
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	102.0	99.7	64.39	63.1%	15.0	189.0
naftalen	mg/kg suš.	165.4	178.0	73.20	44.3%	84.0	288.0
pyren	mg/kg suš.	592.1	411.0	294.58	49.8%	317.0	1042.0
Dibenzo/ah/anthracen + Indeno/1,2,3-cd/pyren	mg/kg suš.	124.0	112.9	80.75	65.1%	18.1	260.1
Σ16PAU	mg/kg suš.	4145.4	2978.6	2063.4	49.8%	2178.1	7007.0

vysvětlivky: N nevyhodnocováno - nejednotné meze stanovitelnosti

Relativní směrodatná odchylka naměřených hodnot sumy 16 PAU je 49,8%. Diference mezi výsledky s RSD nad 100% byly zjištěny u stanovení acenaftylenu (107%). U ostatních ukazatelů byly relativní směrodatné odchylky v souboru většinou nad 50%, RSD pod 50% byla vyhodnocena u benzo(a)antracenu (37%), naftalenu (44%), fluorantenu (47%) a pyrenu (49,8%). U benzo(a)pyrenu relativní směrodatná odchylka souboru dosáhla 51%.

Výsledky stanovení jednotlivých laboratoří byly posuzovány na konfidenční hladině 95% (hladina spolehlivosti 5%). Pro tuto hladinu spolehlivosti byl ze 7 výsledků stanoven konfidenční interval, ve kterém leží skutečná hodnota průměru:

$$L \in \ll 2237 \text{ mg/kg suš.}; 6054 \text{ mg/kg suš.} \gg$$

Pod dolní mezí konfidenčního intervalu se nacházejí výsledky stanovení laboratoře 3 (ΣPAU=2178 mg/kg suš.). Nad horní mezí konfidenčního intervalu se nacházejí výsledky stanovení laboratoře 4 (ΣPAU=7007 mg/kg suš.) a laboratoře 6 (ΣPAU=6837 mg/kg suš.).

Většina laboratoří prováděla zkoušky vícenásobně včetně extrakce a analýzy extraktu, což umožňuje posoudit preciznost úpravy vzorku a analytického stanovení.

Jednotlivé naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 19 společně s vyjádřením variability měření (pomocí relativní směrodatné odchylky vypočtené z rozpětí měření).

Preciznost přípravy a úpravy vzorku společně s analýzou se v jednotlivých laboratořích (vyjádřená jako RSD z rozpětí hodnot) pohybovala od 0,6 % (laboratoř 2) až k 17,5% (laboratoř 4), průměrná variabilita v laboratořích dosáhla 6,5%. *(Laboratoř 4 při testování použila více postupů s odlišnými extrakčními činidly, což může být jednou z příčin dané variability jednotlivých měření).*

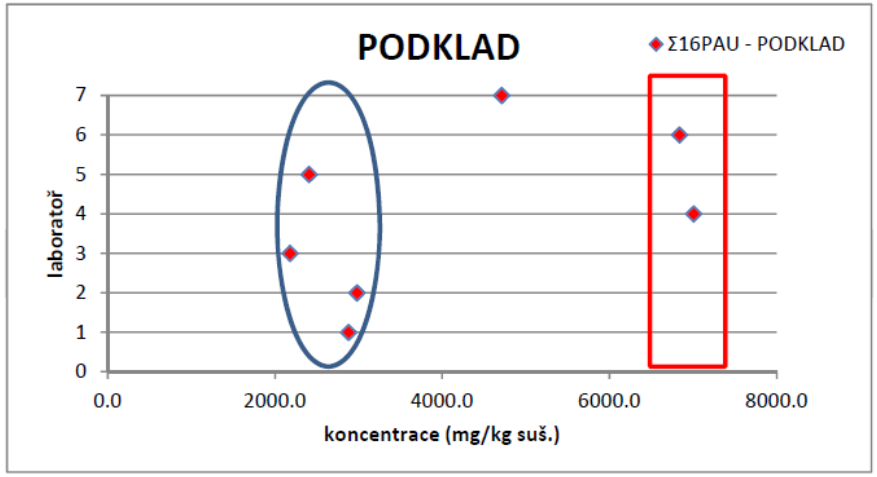
Z obrázku 10 vyplývá, že výsledky laboratoří 1, 2, 3 a 5 tvoří jedno rozdělení, výsledky laboratoří 4 a 6 druhé rozdělení, laboratoř 7 do uvedených souborů nepatří. Pokud jsou uvažována všechna měření (obrázek 11), je možné naměřené hodnoty rozdělit do 3 nezávislých souborů: laboratoře 1, 2, 3 a 5 tvoří 1. skupinu, laboratoře 4 a 7 skupinu 2 a laboratoře 4 a 6 skupinu 3.

Homogenita jednotlivých vzorků PODKLAD nebyla při přípravě na ČVUT analyticky ověřována.

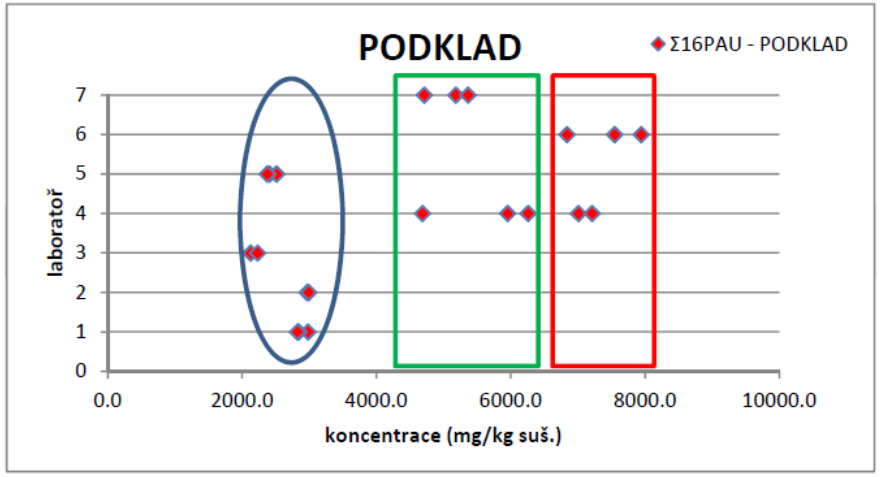
Tabulka 19: Přehled výsledků a jednotlivých měření stanovení ΣPAU ve vzorku PODKLAD

Vzorek PODKLAD		Koncentrace ΣPAU																				
		laboratoř																				
Parametr	jednotka	**1**			**2**		**3**		**4**					**5**			**6**			**7**		
Σ16PAU - výsledek	mg/kg suš.	**2879**			**2979**		**2178**		**7007**					**2407**			**6837**			**4711**		
Σ16PAU - jednotlivá měření	mg/kg suš.	**2978**	**2839**	**2821**	**2969**	**2990**	**2127**	**2229**	**7007**	**6257**	**5952**	**4684**	**7212**	**2407**	**2511**	**2372**	**6837**	**7943**	**7546**	**4711**	**5181**	**5362**
počet měření		**3**			**2**		**2**		**5**					**3**			**3**			**3**		
RSD	%	3.2%			0.6%		4.2%		17.5%					3.4%			8.8%			7.6%		

Grafické znázornění rozložení výsledků a jednotlivých měření je znázorněno na obrázcích 10 a 11.



Obrázek 10: Rozložení výsledků stanovení



Obrázek 11: Rozložení jednotlivých zkoušek

4.3 Cíl 3: Porovnání odlišných postupů odběru vzorku a jejich vlivu na výsledky zkoušek

Při mezilaboratorní porovnávací zkoušce byly porovnány 2 postupy odběru vzorků:

1. odběr pomocí jádrového vrtání (vývrty o průměru 100 mm vrtané jádrově s vodním výplachem) – viz. obrázek 2,
2. příklepové vrtání (vývrty o průměru 48 mm) s průmyslovým vysavačem – viz. obrázek 3.

Technika 1 patří mezi standardní metodu laboratoří zajišťujících diagnostiku komunikací. Získaný vývrt umožňuje definovat jednotlivé vrstvy testované komunikace. Rychlost postupu prací s hydraulickou vrtačkou s vodním chlazením je vysoká (12 vývrtů o délce cca 250 mm, tj. celý svislý konstrukční profil vozovky na úseku cca 3 m, bylo získáno během cca 30 minut), vlastní pořízení (odběr) vzorku lze hodnotit jako manuálně středně náročné. Výrazně náročnější a technicky složitější je ale další úprava a příprava vzorku pro analytické stanovení, jak je popsáno v předchozích kapitolách.

Technika 2 není laboratořemi zajišťujícími diagnostiku komunikací považována za obvyklou. Technika byla testována pro možnost odstranění technicky náročné úpravy a přípravy vzorku v laboratoři a zároveň pro možnost provést větší počet dílčích odběrů na ploše diagnostikované plochy vozovky. Vzorek získaný (odebraný) postupem 2 je hned po odběru prachovitý s převážnou velikostí částic pod 1 mm. Technika 2 sama o sobě neumožňuje rozlišit jednotlivé vrstvy vozovky, proto ji lze použít pouze v kombinaci s technikou 1, kdy na základě definování mocností jednotlivých vrstev je možné určit požadovanou hloubku vrtání. Aby nedocházelo k vzájemné kontaminaci vzorků odebíraných z jednotlivých konstrukčních vrstev vozovky, je nutné používat vrtání postupně s menšími průměry vrtáků v závislosti na vzorkované vrstvě. Při testování běžnou ruční příklepovou vrtačkou byl postup prací výrazně pomalejší než technika 1. Zatímco technikou 1 bylo získáno 12 vývrtů do hloubky cca 250 mm, technikou 2 byly provedeny pouze 3 vrty do hloubky 7 cm. Časové možnosti na lokalitě neumožnily provést vrty do hlubších konstrukčních vrstev.

Pro plnění cíle 3 byly použity výsledky stanovení Σ16PAU ve vzorku OBRUS (vzorek získaný technikou 1, dezintegrovaný v ČVUT a dále zpracovaný jednotlivými laboratořemi) a vzorku VZOREK 1 (získaného technikou 2 bez další úpravy vzorku v laboratořích před provedením extrakce a analýzy extraktu). Oba vzorky reprezentují identickou vrstvu vozovky: 0 – 7 cm obrusu vozovky. Jako referenční byly použity výsledky stanovení ve vzorku STANDARD.

V Tabulce 20 jsou uvedeny výsledky stanovení Σ16PAU společně se základními statistickými charakteristikami souboru dat.

Tabulka 20: Přehled výsledků stanovení PAU, včetně statické charakteristiky souborů výsledků

Název vzorku	jednotka	Koncentrace Σ16PAU							průměr	směrodatná odchylka	RSD
		laboratoř									
		1	2	3	4	5	6	7			
OBRUS	mg/kg suš.	80.3	55.8	22.2	67.8	24.8	91.0	62.6	**57.9**	**26.1**	**45.1%**
VZOREK 1	mg/kg suš.	38.7	44.7	33.1	31.4	39.3	45.9	435.4*)	**39.2**	**6.2**	**15.8%**
vzorek STANDARD	mg/kg suš.	**34.0**	**42.3**	**26.7**	**30.3**	**29.8**	**54.5**	**94.4*)**	**36.5**	**10.7**	**29.4%**

Vysvětlivky: *) výsledky nebyly zahrnuty pro výpočet základních statisitických charakteristik souboru

Nejlepší shodu mezi výsledky dosáhly zúčastněné laboratoře u vzorku označeného VZOREK 1 (RSD je 15,8% - výsledek laboratoře 7 nebyl zahrnut do výpočtu RSD), dále vzorek STANDARD (RSD je 29,4% -

výsledek laboratoře 7 nebyl zahrnut do výpočtu RSD). Relativní směrodatná odchylka výsledků stanovení Σ16PAU vzorku OBRUS byla 45,1%.

5. Závěr

Mezilaboratorní porovnávací zkouška pořádaná jako nadstavba doškolovacího semináře manažerů vzorkování odpadů dne 12.11.2019 v Braškově a v Kladně byla zaměřena na testování znovuzískaných asfaltových směsí podle *vyhlášky Ministerstva životního prostředí ČR č.130/2019 Sb., kterou se stanoví kritéria, při jejichž splnění je znovuzískaná asfaltová směs vedlejším produktem nebo přestává být odpadem, a kritéria, při jejichž splnění asfaltová směs vyrobená z odpadní znovuzískané asfaltové směsi přestává být odpadem*. Testování sledovalo několik dílčích cílů zaměřených na ověřování úrovně shody postupů laboratoří (úpravy vzorku a přípravy analytického vzorku, analytických metod) a na porovnání odlišných postupů odběru vzorku a jejich vlivu na výsledky zkoušek.

Účast na mezilaboratorní porovnávací zkoušce přijalo 7 laboratoří, které standardně poskytují akreditované zkoušky pro účely dotčené vyhlášky v České republice.

Z výsledků mezilaboratorní porovnávací zkoušky jsme získali následující poznatky:

- postupy zúčastněných laboratoří při přípravě a úpravě vzorku pro analytické stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků nejsou identické. Odlišnosti se vyskytují:
    - při postupech zmenšování částic (některé laboratoře při drcení vzorek chladí, jiné chlazení nepoužívají, některé laboratoře provádějí drcení ručně, jiné strojní),
    - v používaných velikostech zkušebního vzorku, tj. vzorku, ze kterého byly připraveny navážky pro extrakci, ten se pohyboval od 5 g až po celý vzorek,
    - v zrnitosti analytického vzorku (od velikosti zrna < 1mm až po < 4 mm),
    - ve velikostech analytického vzorku (od navážky 1 g až po navážky v desítkách gramů vzorku),
    - v použitých extrakčních směsích, použita byla činidla aceton, směs aceton/n-hexan (poměry ve směsi nejsou identické – mění se 4:1 až 1:3), směs aceton/heptan,
    - v množství extrakční směsi (od 10 ml až 1000 ml),
    - v dobách extrakce (od 30 minut až více než 12 hodin)
- pro analytické stanovení PAU jsou pro účely vyhlášky č. 130/2019 Sb. používány 2 různé metody: metoda plynové chromatografie GC/MS a metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie HPLC,
- při ověřování úrovně shody analytického postupu na vzorcích připravených pro tyto účely laboratoří ALS Czech Republic (s ověřenou homogenitou vzorku na úrovni 5,1%) byl získán konfidenční interval na konfidenční hladině 95%, ve kterém se nachází skutečná hodnota průměru souboru výsledků Σ16PAU: $L \in \ll 22.6\ \mathrm{mg/kg\,suš.}; 66.9\ \mathrm{mg/kg\,suš.} \gg$, při zahrnutí všech výsledků s relativní směrodatnou odchylkou souboru výsledků 53,5%, resp. po vyřazení 1 odlehlého výsledku byl dosažen konfidenční interval Σ16PAU: $L \in \ll 25.2\ \mathrm{mg/kg\ suš.}; 47.8\ \mathrm{mg/kg\,suš.} \gg$, s relativní směrodatnou odchylkou 29,4%, výsledky 2 laboratoří byly mimo meze konfidenčního intervalu.

- <u>při ověřování úrovně shody analytického postupu</u> na vzorcích získaných <u>příklepovým vrtáním</u> bez další úpravy v laboratořích byl získán konfidenční interval na konfidenční hladině 95%, ve kterém se nachází skutečná hodnota průměru souboru výsledků Σ16PAU:
  $L \in \ll -42.9\ \mathrm{mg/kg\ suš.}; 234.4\ \mathrm{mg/kg\ suš.} \gg$, při zahrnutí všech výsledků s relativní směrodatnou odchylkou souboru výsledků 156,5%,
  resp. po vyřazení 1 evidentně odlehlého výsledku byl dosažen konfidenční interval Σ16PAU:
  $L \in \ll 32.7\ \mathrm{mg/kg\ suš.}; 45.7\ \mathrm{mg/kg\ suš.} \gg$, s relativní směrodatnou odchylkou 15,8%, výsledky 3 laboratoří byly mimo meze konfidenčního intervalu.
- <u>při ověřování úrovně shody postupů přípravy a úpravy vzorku včetně analytického postupu</u> na vzorcích jádrových vývrtů odebraných z cca 3 m úseku vozovky (postupy zahrnovaly kompletní přípravu vzorku a analýzu) byl získán konfidenční interval na konfidenční hladině 95%:
  - <u>pro vzorek OBRUS:</u> Σ16PAU: $L \in \ll 33.7\ \mathrm{mg/kg\ suš.}; 82.1\ \mathrm{mg/kg\ suš.} \gg$, relativní směrodatná odchylka souboru výsledků dosáhla 45,1%, výsledky 3 laboratoří byly mimo meze konfidenčního intervalu.
  - <u>pro vzorek PODKLAD:</u> Σ16PAU: $L \in \ll 2237\ \mathrm{mg/kg\ suš.}; 6054\ \mathrm{mg/kg\ suš.} \gg$, relativní směrodatná odchylka souboru výsledků dosáhla 49,8%, výsledky 3 laboratoří byly mimo meze konfidenčního intervalu.
- <u>při porovnání odlišných postupů odběru vzorku a jejich vlivu na výsledky zkoušek</u> byly testovány 2 techniky odběru vzorku – standardní postup používaný laboratořemi pro diagnostiku komunikací (odběr pomocí jádrového vrtání - vývrty o průměru 100 mm vrtané jádrově s vodním výplachem) a technika příklepového vrtání (vývrty o průměru 48 mm) s průmyslovým vysavačem k vysátí nadrceného materiálu. Nejlepší shodu mezi výsledky dosáhly zúčastněné laboratoře u vzorku odebraného příklepovým vrtáním (relativní směrodatná odchylka souboru výsledků je 15,8% - výsledek laboratoře 7 nebyl zahrnut do výpočtu RSD). Relativní směrodatná odchylka výsledků stanovení Σ16PAU vzorku odebraného technikou jádrového vrtání s následnou samostatnou úpravou a přípravou v jednotlivých laboratořích byla 45,1%. Shoda výsledků (vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou) mezi laboratořemi u jednotně připraveného vzorku (laboratoří ALS CR) odebraného jádrovým vrtáním byla 29,4%.

Mezilaboratorní porovnávací zkoušce bylo ze strany zúčastněných laboratoří věnováno mimořádné úsilí. Většina laboratoří prováděla zkoušky opakovaně včetně přípravy extraktů, použití alternativních extrakčních směsí, a výsledky byly většinou reportovány jako aritmetické průměry 2 až 7 měření. Tato praxe není při komerčním testování standardní, proto lze dosažené výsledky považovat za nejlépe dosažitelné na trhu v České republice.
Do jaké míry lze dosáhnout lepší shody mezi výsledky jednotlivých laboratoří, zda zcela identickými postupy přípravy a úpravy vzorků, zda použitím jednotné metody stanovení, způsobem odběru vzorků (snižujícím požadavky na úpravu vzorku) apod., nelze bez dalšího testování rozhodnout.
Z realizovaného testování vyplývá, že limity podle účinné vyhlášky č. 130/2019 Sb. mají hranice mezi třídami znovuzískaných směsí ZAS-T1, ZAS-T2 a ZAS-T3 stanoveny nereálně blízko sebe a dosažení spolehlivé shody (objektivity) při zařazování znovuzískaných asfaltových směsí do tříd ZAS-T1, ZAS-T2 a ZAS-T3 je za stávající právní situace velmi obtížný úkol, jehož splnění je závislé na řadě okolností, které je možné hodnotit jako objektivní a není možné v dané situaci vyloučit podezření, že i subjektivních.

Závěrem chci za organizátora mezilaboratorního porovnávacího zkoušení poděkovat všem zúčastněným laboratořím a participujícím organizacím za mimořádné úsilí, které dobrovolně a bez nároků na honorář a úhradu nákladů na realizaci testování problematice věnovaly. Demonstrují tím nesmírný zájem na poskytování kvalitních služeb a na jejich neustálém zlepšování.

Zpracoval dne 10.2.2019 Petr Kohout, Forsapi s.r.o.