

Testování vzorků sedimentů odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů 5. 5. 2016 v technologické nádrži společnosti Vodárna Káraný a.s.

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 výsledků zkoušek vzorků odpadů. Jednotlivá školení jsou věnována vybraným druhům odpadů a v jejich průběhu jsou ověřovány rozličné postupy vzorkování a testovány postupy laboratoří s cílem postupného sjednocování metodiky vzorkování a laboratorních prací tak, aby se zvyšovala spolehlivost výsledků pro všechny dotčené strany.

Ve spolupráci se společností Vodárna Káraný a.s. byl dne 5. 5. 2016 uspořádán doškolovací seminář zaměřený na legislativní předpisy při hodnocení a vzorkování sedimentů. Součástí semináře bylo také praktické procvičování účastníků ve vzorkování sedimentů z technologické nádrže Sojovice, neboť nová právní úprava pro nakládání s odpady umožňuje, aby vlastnosti sedimentů posuzovány vzorkováním před jejich vytěžením.

Cílem praktické části semináře bylo rovněž ověřit srovnatelnost výsledků zkoušek sedimentů ke zjištění (stanovení) vybraných prvků v sušině mezi zúčastněnými akreditovanými laboratořemi a posoudit kvalitu navrženého schématu vzorkování a jeho případné vlivy na výsledky zkoušek.

Účast na praktickém testování laboratoří přijalo 8 laboratoří, které poskytují analýzy odpadů v České republice. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich účast, která svědčí o snaze těchto laboratoří po trvalém zlepšování jejich služeb, a zejména za jejich velmi vstřícný přístup.

Cíl srovnávacího praktického testování

Srovnávací praktické zkoušení sedimentů v laboratořích sledovalo dílčí samostatné cíle:

- Shoda klasifikace sedimentu založené na výsledcích zkoušek zúčastněných laboratoří podle požadavků tabulky č. 10.1 přílohy 10 k vyhlášce č.294/2005 Sb.
- Těsnost shody výsledků zkoušek u vybrané skupiny prvků stanovených zúčastněnými laboratořemi.
- Kvalita homogenizace a dělení terénního vzorku při přípravě laboratorního vzorku v terénu a preciznost analytických stanovení (vzorek 2 a vzorek 3)
- Shoda výsledků 2 směsných vzorků odebraných odlišnými schématy vzorkování.

Postup praktického testování

Předmětem testování prvků v sedimentech bylo:

- odběr terénních vzorků sedimentů z vymezené části technologické nádrže, příprava laboratorních vzorků a následné stanovení vybraných prvků v sušině (v rozsahu tabulky 10.1 přílohy č. 10 k vyhlášce č. 294/2005 Sb., doplněné o stanovení mědi v sušině) v těchto vzorcích participujícími laboratořemi,

- stanovení vybraných prvků (v rozsahu tabulky 10.1 přílohy č. 10 k vyhlášce č. 294/2005 Sb., doplněné o stanovení mědi v sušině) ve srovnávacích vzorcích (vzorky předem připravené Zdravotním ústavem se sídlem v Ústí nad Labem, vysušením, úpravou a rozdělením vzorku sedimentu) participujícími laboratořemi.

Příprava srovnávacího vzorku

Pro přípravu srovnávacího vzorku byl použit terénní vzorek sedimentu z technologické nádrže Sojovice, odebraný dne 15.4.2016 v celkovém množství 15 l. Vzorek byl následně vysušen, prosítován na velikost 0,25 mm, několika násobně homogenizován a rozdělen do 20 podvzorků. Přípravu zajistila hygienická laboratoř Zdravotního ústavu se sídlem v Ústí nad Labem. Vzorky byly označeny jako vzorek 1.

Odběr a úprava vzorků

V průběhu praktické části semináře byly odebrány 2 směsné vzorky sedimentu z vybraného úseku 40 x 60 m² technologické nádrže Laguna Sojovice u nátoky odpadních vod z úpravy vody ve Vodárně Káraný a.s.. Celkem byly připraveny 2 terénní směsné vzorky složené z dílčích náběrů odebraných pomocí pístového vzorkovače. Místa odběru byla rovnoměrně rozmístěna ve vybraném úseku nádrže. První terénní vzorek byl připraven z 15 náběrů, ty byly smíseny v 15 litrovém PE kbelíku, homogenizovány mícháním a následně byl takto upravený terénní vzorek rozdělen do 16 vzorků. Z této skupiny vzorků bylo 8 vzorků označeno jako vzorek 2 a 8 vzorků označeno jako vzorek 3. Druhý terénní vzorek byl připraven smísením 9 náběrů v 15 l PE kbelíku, ve kterém byl takto získaný terénní vzorek mícháním zhomogenizován a rozdělen do 8 laboratorních vzorků označených jako vzorek 4.

Laboratorní analýzy

Každá ze zúčastněných laboratoří obdržela 4 vzorky – vždy po jednom vzorku - 1, vzorek 2, vzorek 3 a vzorek 4. Vzorky byly zkoušeny v 8 zkušebních laboratořích akreditovaných ČIA. V tabulce 1 je uveden přehled zúčastněných laboratoří. Dopravu vzorků do laboratoří zajistili pracovníci daných laboratoří, kteří se semináře účastnili, resp. 1 sada vzorků byla odeslána poštou do jedné zúčastněné laboratoře.

Srovnání výsledků zkoušek bylo zaměřeno na stanovení kovů v sušině. Rozsah zkoušek odpovídal požadavkům Vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, pro stanovení kovů v sušině rozsah dle Tabulky č. 10.1 (příloha 10) doplněný o stanovení mědi.

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
Laboratoř MORAVA s.r.o.	Oderská 456, 742 13 Studénka
Monitoring, s.r.o.	Novákových 439/6, 180 00 Praha 8
Orlická laboratoř, s.r.o.	Lhotská 219, 560 13 Česká Třebová
Severočeské vodovody a kanalizace, a.s. Útvar kontroly jakosti, Středisko laboratoří Liberec, Laboratoř ČOV Liberec	Londýnská, 460 11 Liberec
Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě	Partyzánské náměstí č.7, 702 00 Ostrava
Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem	Moskevská 15, 400 01 Ústí nad Labem

Výsledky stanovení prvků v sušině vzorků

Přehled výsledků zkoušek zaměřených na stanovení ukazatelů v sušině je uveden v tabulce 2, v tabulce 3 jsou uvedeny míry nejistoty stanovení jednotlivých laboratoří. Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech tabulkách má konkrétní laboratoř stejné označení.

Tabulka 2: Přehled výsledků stanovení v sušině

název vzorku		vzorek č.1							
označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	12.9	13.4	17	16	14.3	21	13.6	15.3
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	2.61	2.53	2.71	3.61	2.11	3.1	2.68	2.6
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	58.2	52.8	50.1	51.5	49.3	66	46.6	61.1
měď (Cu)	mg/kg sušina	239	229	227	187	207	240	255	215
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.3	0.419	0.34	0.315	0.363	0.37	<0.2	0.389
nikl (Ni)	mg/kg sušina	40.9	31.1	45.9	35.6	38.4	40	38.1	36.5
olovo (Pb)	mg/kg sušina	76.4	75.6	78.9	66.4	76.7	98	72.7	92.8
vanad (V)	mg/kg sušina	46.8	50.2	42.7	40.6	38.5	85	35.3	50.8
sušina	%	N	97.7	N	97.12	N	N	96.9	98.3

název vzorku		vzorek č.2							
označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	27.7	18.1	23	23.1	22.1	25	19	20.6
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	5.84	5.58	5.74	7.41	4.56	6.2	6.28	5.41
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	74.7	73.9	141	69.2	62.7	82	69.2	74.8
měď (Cu)	mg/kg sušina	323	315	313	249	285	310	360	308
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.63	0.757	1	0.669	0.771	0.77	<0.2	0.751
nikl (Ni)	mg/kg sušina	63.6	58.9	78.7	50.7	56.3	59	64.7	53.9
olovo (Pb)	mg/kg sušina	225	229	212	177	202	240	218	234
vanad (V)	mg/kg sušina	44.8	54.3	43.9	42.2	37.2	80	41.1	55.5
sušina	%	N	39.2	N	39.48	N	N	41.1	39.8

název vzorku		vzorek č.3							
označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	27.9	18	22	21.6	20.8	27	18.4	20.1
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	6.01	5.46	5.67	7.03	4.74	6.3	5.83	5.57
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	76.9	69.1	301	68.6	64	84	69.3	75.9
měď (Cu)	mg/kg sušina	340	332	304	259	279	310	339	307
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.65	0.758	1.2	0.64	0.775	0.77	<0.2	0.736
nikl (Ni)	mg/kg sušina	63.1	54.7	142	50.5	36.2	54	62.6	54.6
olovo (Pb)	mg/kg sušina	234	218	209	182	207	230	206	232
vanad (V)	mg/kg sušina	46.5	48.8	39.2	39.2	36.2	78	39.8	49.4
sušina	%	N	39.3	N	39.28	N	N	39.3	39.8

název vzorku		vzorek č.4							
označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	27.6	16.7	22	22.3	18.7	36	19.2	19.6
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	5.41	5.16	5.48	6.62	4.23	6	5.73	5.2
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	68.7	64.9	163	63.3	59.5	80	63	69
měď (Cu)	mg/kg sušina	459	465	432	364	394	430	502	438
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.46	0.589	1.1	0.555	0.656	0.6	<0.2	0.596
nikl (Ni)	mg/kg sušina	53.6	48.1	82.4	45.5	49.7	50	54.6	46.3
olovo (Pb)	mg/kg sušina	196	191	188	160	179	210	186	207
vanad (V)	mg/kg sušina	46.1	53.9	38.2	43.3	39.2	82	41.2	58
sušina	%	N	36.9	N	37.05	N	N	38.6	36.9

Vysvětlivky: N – stanovení neuvedeno

Tabulka 3: Přehled nejistoty měření pro jednotlivá stanovení a laboratoře

označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
ukazatel		míra nejistoty							
arzén (As)	%	40	20	25	23	20	20	20	20
kadmium (Cd)	%	25	20	25	25	20	20	20	20
chrom (Cr-celk)	%	25	20	25	19	20	20	20	20
měď (Cu)	%	20	20	25	19	20	20	20	20
rtuť (Hg)	%	35	20	11	13	20	20	20	20
nikl (Ni)	%	30	20	25	20	20	20	20	20
olovo (Pb)	%	25	20	25	20	20	20	20	20
vanad (V)	%	30	20	25	21	20	20	20	20
sušina	%	N	5	N	10	N	N	6	15

Hodnocení shody klasifikace sedimentu podle požadavků tabulky č. 10.1 přílohy 10 k vyhlášce č.294/2005 Sb.

Přehled výsledků analytických stanovení prvků v sušině vztažených k limitním hodnotám dle tabulky 10.1 přílohy 10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb. je pro odebrané vzorky uveden v tabulce 4.

Tabulka 4: Přehled výsledků stanovení v sušině – hodnocení dle tabulky 10.1 přílohy 10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb.

název vzorku			vzorek č.1							
označení laboratoře		tabulka 10.1	1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	10	12.9	13.4	17	16	14.3	21	13.6	15.3
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	1	2.61	2.53	2.71	3.61	2.11	3.1	2.68	2.6
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	200	58.2	52.8	50.1	51.5	49.3	66	46.6	61.1
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.8	0.3	0.419	0.34	0.315	0.363	0.37	<0.2	0.389
nikl (Ni)	mg/kg sušina	80	40.9	31.1	45.9	35.6	38.4	40	38.1	36.5
olovo (Pb)	mg/kg sušina	100	76.4	75.6	78.9	66.4	76.7	98	72.7	92.8
vanad (V)	mg/kg sušina	180	46.8	50.2	42.7	40.6	38.5	85	35.3	50.8

název vzorku			vzorek č.2							
označení laboratoře		tabulka 10.1	1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	10	27.7	18.1	23	23.1	22.1	25	19	20.6
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	1	5.84	5.58	5.74	7.41	4.56	6.2	6.28	5.41
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	200	74.7	73.9	141	69.2	62.7	82	69.2	74.8
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.8	0.63	0.757	1	0.669	0.771	0.77	<0.2	0.751
nikl (Ni)	mg/kg sušina	80	63.6	58.9	78.7	50.7	56.3	59	64.7	53.9
olovo (Pb)	mg/kg sušina	100	225	229	212	177	202	240	218	234
vanad (V)	mg/kg sušina	180	44.8	54.3	43.9	42.2	37.2	80	41.1	55.5

název vzorku			vzorek č.3							
označení laboratoře		tabulka 10.1	1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	10	27.9	18	22	21.6	20.8	27	18.4	20.1
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	1	6.01	5.46	5.67	7.03	4.74	6.3	5.83	5.57
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	200	76.9	69.1	301	68.6	64	84	69.3	75.9
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.8	0.65	0.758	1.2	0.64	0.775	0.77	<0.2	0.736
nikl (Ni)	mg/kg sušina	80	63.1	54.7	142	50.5	36.2	54	62.6	54.6
olovo (Pb)	mg/kg sušina	100	234	218	209	182	207	230	206	232
vanad (V)	mg/kg sušina	180	46.5	48.8	39.2	39.2	36.2	78	39.8	49.4

název vzorku			vzorek č.4							
označení laboratoře		tabulka 10.1	1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	mg/kg sušina	10	27.6	16.7	22	22.3	18.7	36	19.2	19.6
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	1	5.41	5.16	5.48	6.62	4.23	6	5.73	5.2
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	200	68.7	64.9	163	63.3	59.5	80	63	69
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	0.8	0.46	0.589	1.1	0.555	0.656	0.6	<0.2	0.596
nikl (Ni)	mg/kg sušina	80	53.6	48.1	82.4	45.5	49.7	50	54.6	46.3
olovo (Pb)	mg/kg sušina	100	196	191	188	160	179	210	186	207
vanad (V)	mg/kg sušina	180	46.1	53.9	38.2	43.3	39.2	82	41.2	58

Vysvětlivky: **červeně zvýrazněné hodnoty** při zahrnutí nejistoty měření výsledek překračuje/nepřekračuje limitní hodnotu

Z tabulky 4 vyplývá:

- **vzorek 1 (srovnávací vzorek):** Výsledky všech laboratoří umožňují vzorek odpadu klasifikovat dle tabulky 10.1 srovnatelně - shodně. Limity dle tabulky 10.1 byly na základě výsledků všech laboratoří překročeny v ukazatelích **arsen** a **kadmium**.
- **Vzorek 2 :** Limity dle tabulky 10.1 byly na základě výsledků všech laboratoří překročeny v ukazatelích **arsen** a **kadmium**. Dle stanovení **rtuti** laboratoří **3** vzorek nevyhověl limitu (i při

uvažování nejistoty stanovení). Při zahrnutí nejistoty stanovení **rtuti** lze hypoteticky uvažovat o překročení limitu také u výsledků laboratoří 1, 2, 5, 6 a 8. Výsledky laboratoří 4 a 7 limit pro **rtuť** nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty. Při zahrnutí nejistoty stanovení **niklu** lze uvažovat o překročení limitu u výsledků laboratoří 1 a 3. Stanovení **niklu** ostatními laboratořemi limit tabulky 10.1 nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty měření.

- Vzorek 3 (terénní duplikát vzorku 2): Limity dle tabulky 10.1. byly na základě výsledků všech laboratoří překročeny v ukazatelích **arsen** a **kadmium**. Dle stanovení **rtuti** laboratoří 3 vzorek nevyhověl limitu (i při uvažování nejistoty stanovení). Při zahrnutí nejistoty měření lze u stanovení **rtuti** uvažovat o překročení limitu u výsledků laboratoří 1, 2, 5, 6 a 8. Laboratoře 4 a 7 limit pro **rtuť** nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty. Dle stanovení laboratoře 3 v ukazateli **celkový chrom** vzorek nevyhověl limitu (i při uvažování nejistoty stanovení). Stanovení ostatních laboratoří limit pro **celkový chrom** nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty. Dle stanovení **niklu** laboratoří 3 vzorek nevyhověl limitu (i při uvažování nejistoty stanovení). Při zahrnutí nejistoty stanovení **niklu** lze uvažovat o překročení limitu také u výsledků laboratoře 1. Stanovení ostatních laboratoří limit pro **nikl** nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty měření.
- Vzorek 4: Limity dle tabulky 10.1. byly na základě výsledků všech laboratoří překročeny v ukazatelích **arsen** a **kadmium**. Dle stanovení **rtuti** laboratoří 3 vzorek nevyhověl limitu (i při uvažování nejistoty stanovení). Při zahrnutí nejistoty stanovení **rtuti** lze uvažovat o překročení limitu u výsledků laboratoří 1, 2, 5, 6 a 8. Výsledky stanovení **rtuti** laboratořemi 4 a 7 limit tabulky 10.1 nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty. Při zahrnutí nejistoty stanovení **celkového chromu** laboratoří 3 by vzorek hypoteticky nevyhověl limitu. Stanovení ostatních laboratoří limit pro **celkový chrom** nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty. Dle stanovení **niklu** laboratoří 3 vzorek nevyhověl limitu (při uvažování nejistoty stanovení lze hypoteticky uvažovat, že limit překročen nebude). Stanovení ostatních laboratoří limit pro **nikl** nepřekročí ani při zahrnutí nejistoty.

Hodnocení těsnosti shody výsledků analýz vybrané skupiny prvků stanovených zúčastněnými laboratořemi

Posouzení těsnosti shody je možné provést jednoznačně pouze u srovnávacího vzorku 1. U ostatních vzorků nelze zcela nevyloučit heterogenitu materiálu vzorku ovlivněnou odlišnými místy náběru dílčích vzorků (rozdílné vlastnosti vzorků 2 a 4, resp. 3 a 4) a ovlivněnou kvalitou homogenizace a dělení terénních vzorků.

Vyhodnocení výsledků bylo provedeno dvěma postupy:

- metodou robustní statistiky pomocí Hornova postupu,
- pomocí parametru z-skóre.

Hornův postup

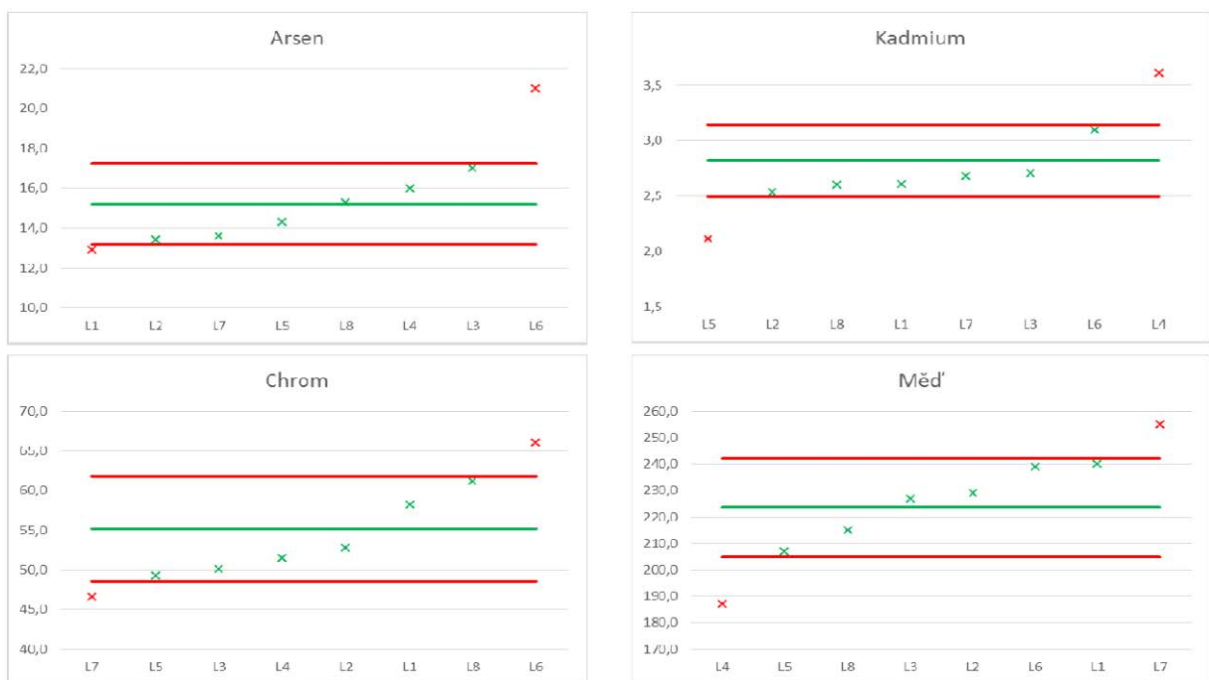
Postup je vhodný pro malé soubory ($4 < n < 20$) a využívá principy tzv. pořádkových statistik. Metoda se používá pro vymezení intervalu spolehlivosti střední hodnoty souboru při definované pravděpodobnosti, resp. k určení odlehlých hodnot nacházejících se vně tohoto intervalu.

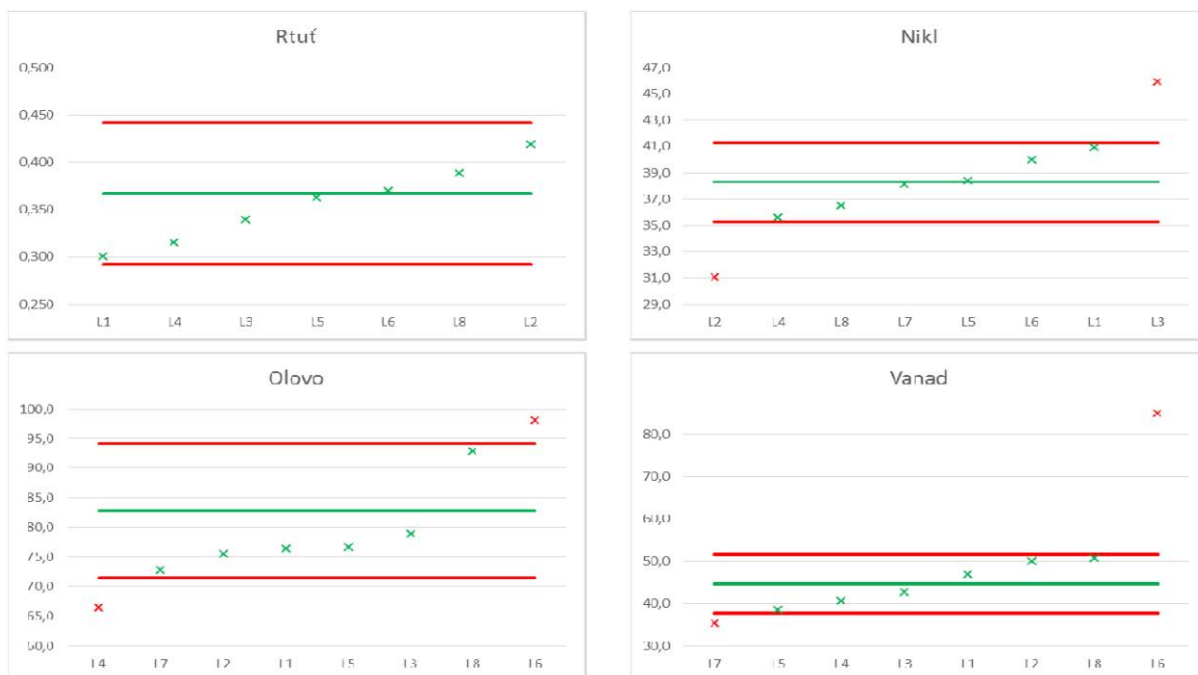
Při hodnocení výsledků zkoušek byl použit 95%ní interval spolehlivosti. V tabulce 5 jsou uvedeny jednotlivé charakteristiky vyhodnocení a označení laboratoří, jejichž výsledky je možné považovat (na základě Hornova postupu) za odlehlé.

Tabulka 5: Vyhodnocení výsledků stanovení v sušině ve srovnávacím vzorku (vzorek 1) – Hornovým postupem

vzorek č.1 ukazatelé v sušině	charakteristika souboru				
	Počet účastníků/	Rozpětí výsledků zkoušek mg/kg suš.	Vztažná hodnota mg/kg suš.	95% interval spolehlivosti mg/kg suš.	označení laboratoře s odlehlým výsledkem
arsen (As)	8	12,9 - 21	15,2	13,2 - 17,2	laboratoř 1 a 6
kadmium (Cd)	8	2,11 - 3,61	2,8	2,5 - 3,1	laboratoř 5 a 4
chrom (Cr-celk)	8	46,6 - 66	55,2	48,5 - 61,9	laboratoř 7 a 6
měď (Cu)	8	187 - 255	223,5	204,9 - 242,1	laboratoř 4 a 7
rtuť (Hg)	7	0,3 - 0,419	0,367	0,292 - 0,442	laboratoř 7
nikl (Ni)	8	31,1 - 45,9	38,3	35,3 - 41,3	laboratoř 2 a 3
olovo (Pb)	8	66,4 - 98	82,8	71,5 - 94,1	laboratoř 4 a 6
vanad (V)	8	35,3 - 85	44,7	33,7 - 51,6	laboratoř 7 a 6

Na následujícím obrázku je znázorněno grafické vyhodnocení výsledků. Červenými křížky jsou označený výsledky laboratoří, které se nevešly do 95%ního intervalu spolehlivosti polohy střední (vztažné) hodnoty.





Z-skóre

Hodnocení těsnosti shody bylo alternativně provedeno na základě parametru z-skóre:

$$z\text{-skóre}_i = (\text{naměřená koncentrace}_i - \text{průměrná koncentrace ze všech zkoušek}) / \text{celková směrodatná odchylka souboru všech zkoušek}$$

kde i – je označení laboratoře

V tabulce 6 jsou uvedeny základní charakteristiky výsledků stanovení ve vzorku 1.

Tabulka 6: Základní charakteristiky výsledků stanovení v sušině pro srovnávací vzorek (vzorek 1)

název vzorku		vzorek č.1				
ukazatel		minimum	maximum	aritmetický průměr	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka
arzén (As)	mg/kg sušina	12.9	21	15.4	2.47	16.0%
kadmium (Cd)	mg/kg sušina	2.11	3.61	2.74	0.414	15.1%
chrom (Cr-celk)	mg/kg sušina	46.6	66	54.5	6.23	11.4%
měď (Cu)	mg/kg sušina	187	255	225	20.0	8.9%
rtuť (Hg)	mg/kg sušina	<0.2	0.419	0.337	0.0631	18.7%
nikl (Ni)	mg/kg sušina	31.1	45.9	38.3	4.03	10.5%
olovo (Pb)	mg/kg sušina	66.4	98	79.7	9.81	12.3%
vanad (V)	mg/kg sušina	35.3	85	48.7	14.63	30.0%
sušina	%	96.9	98.3	97.5	0.54	0.6%

V tabulce 7 jsou uvedeny výsledky absolutních hodnot z-skóre.

Tabulka 7: Přehled výsledků stanovení v sušině – absolutní hodnota z-skóre ve srovnávacím vzorku (vzorek 1)

vzorek č.1	označení laboratoře							
ukazatelé v sušině	1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	1,03	0,82	0,63	0,23	0,46	2,25	0,74	0,06
kadmium (Cd)	0,32	0,52	0,08	2,09	1,53	0,86	0,15	0,35
chrom (Cr-celk)	0,60	0,26	0,70	0,47	0,83	1,85	1,26	1,07
měď (Cu)	0,71	0,21	0,11	1,89	0,89	0,76	1,50	0,49
rtuť (Hg)	0,59	1,30	0,05	0,35	0,41	0,52	2,17	0,82
nikl (Ni)	0,64	1,79	1,88	0,67	0,02	0,42	0,05	0,45
olovo (Pb)	0,34	0,42	0,08	1,35	0,30	1,87	0,71	1,34
vanad (V)	0,13	0,10	0,41	0,56	0,70	2,48	0,92	0,14
suma z-skóre	4,35	5,42	3,94	7,62	5,15	11,01	7,52	4,72

	interval (0, 1)
	interval (1, 2)
	interval > 2

Absolutní hodnotu z-skóre > 2 dosáhly laboratoře:

- Laboratoř 6 ve stanovení **arsenu** a **vanadu**
- Laboratoř 7 ve stanovení **rtuti**
- Laboratoř 4 ve stanovení **kadmia**

Pořadí laboratoří pro všechny sledované ukazatele v sušině hodnocené podle těsnosti k průměrné koncentraci odpovídá pořadí velikosti sumy absolutních hodnot z-skóre a je uvedeno v tabulce 8.

Tabulka 8: Pořadí laboratoří podle dosažené těsnosti shody provedených zkoušek ve vzorku 1

označení laboratoře	1	2	3	4	5	6	7	8
pořadí laboratoří podle součtu absolutních hodnot z-skóre	2	5	1	7	4	8	6	3

Obdobně byly orientačně zpracovány výsledky ostatních vzorků, tzn. pro sérii výsledků stanovení daného ukazatele všemi zúčastněnými laboratořemi byla vypočtena hodnota aritmetického průměru souboru, směrodatné odchylky výsledků a hodnoty z-skóre. Pro každou zúčastněnou laboratoř a pro každý analyzovaný ukazatel byla z absolutních hodnot z-skóre jednotlivých vzorků (vzorek 1 až vzorek 4) vypočtena průměrná hodnota z-skóre prvku pro danou laboratoř. Výsledky průměrných absolutních hodnot z-skóre jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9: Přehled průměrné absolutní hodnoty z-skóre dosažené zúčastněnými laboratořemi ve vzorcích 1 až 4

vzorky č.1-č.4 ukazatelé v sušině	označení laboratoře							
	1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	1,35	1,11	0,25	0,17	0,39	1,72	0,88	0,43
kadmium (Cd)	0,19	0,50	0,13	1,95	1,73	0,71	0,27	0,45
chrom (Cr-celk)	0,38	0,36	2,13	0,47	0,68	0,54	0,67	0,49
měď (Cu)	0,74	0,51	0,14	1,88	0,95	0,25	1,51	0,16
rtuť (Hg)	0,43	0,45	1,39	0,23	0,32	0,28	2,05	0,29
nikl (Ni)	0,27	0,71	2,30	0,78	0,47	0,33	0,17	0,57
olovo (Pb)	0,59	0,33	0,20	1,87	0,57	1,34	0,38	1,11
vanad (V)	0,22	0,21	0,60	0,57	0,84	2,40	0,71	0,33
suma z-skóre	4,17	4,18	7,14	7,92	5,95	7,58	6,65	3,84

	interval (0, 1)
	interval (1, 2)
	interval > 2

Průměrné absolutní hodnoty z-skóre překračující hodnotu 2 signalizují odlehlý výsledek v souboru zúčastněných laboratoří. Průměrné absolutní hodnoty vyšší než 2 byly zjištěny:

- u laboratoře 3 při stanovení **celkového chromu** a při stanovení **niklu**,
- u laboratoře 6 při stanovení **vanadu**,
- u laboratoře 7 při stanovení **rtuti**.

Pořadí laboratoří podle těsnosti shody výsledků všech analyzovaných vzorků a celého souboru analyzovaných ukazatelů je zpracováno podle hodnoty celkového součtu všech průměrů absolutních hodnot z-skóre (uvedených v tabulce 9) a uvádí ho tabulka 10.

Tabulka 10: Pořadí laboratoří podle dosažené těsnosti shody provedených zkoušek ve všech vzorcích (1-4)

označení laboratoře	1	2	3	4	5	6	7	8
pořadí laboratoří podle součtu absolutních hodnot z-skóre	2	3	6	8	4	7	5	1

Hodnocení kvality homogenizace a dělení terénního vzorku a preciznosti (opakovatelnosti) analytických stanovení

Posouzení kvality homogenizace a dělení terénního vzorku a preciznosti stanovení ukazatelů zúčastněnou laboratoří bylo provedeno porovnáním výsledků stanovení vzorku 2 a vzorku 3.

Odhad relativní chyby výsledku (RSD) byl vypočten z **rozpětí výsledků zkoušek – R**, tj. rozdílu výsledku stanovení vzorku 2 a vzorku 3 provedených danou laboratoří podle vztahu:

$$RSD_i = k_n R_i / \text{aritmetickým průměrem dvojice výsledků}$$

kde i – je označení laboratoře

Hodnota k_n pro $n = 2$ je $k_2 = 0,8862$.

V tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku 2 a vzorku 3 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře.

Tabulka 11: hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku 2 a vzorku 3 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře

Hodnocení kvality homogenizace a dělení vzorku a preciznosti laboratorního stanovení									
označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	%	0,64%	0,49%	3,94%	5,95%	5,37%	6,82%	2,84%	2,18%
kadmium (Cd)	%	2,54%	1,93%	1,09%	4,66%	3,43%	1,42%	6,59%	2,58%
chrom (Cr-celk)	%	2,57%	5,95%	64,16%	0,77%	1,82%	2,14%	0,13%	1,29%
měď (Cu)	%	4,54%	4,66%	2,59%	3,49%	1,89%	0,00%	5,32%	0,29%
rtuť (Hg)	%	2,77%	0,12%	16,11%	3,93%	0,46%	0,00%	< MS	1,79%
nikl (Ni)	%	0,70%	6,55%	50,84%	0,35%	38,51%	7,84%	2,92%	1,14%
olovo (Pb)	%	3,48%	4,36%	1,26%	2,47%	2,17%	3,77%	5,02%	0,76%
vanad (V)	%	3,30%	9,46%	10,02%	6,53%	2,41%	2,24%	2,85%	10,31%

	odchylka 0 - 10%
	odchylka 10 - 30%
	odchylka >30%

Kvalita homogenizace a dělení terénních vzorků a preciznosti laboratorních stanovení byla velmi vysoká. Odhady relativních směrodatných odchylek dvojic stanovení obvykle nepřekročily 10%. Výjimkou byla stanovení provedená laboratoří 3 – stanovení celkového chromu (RSD 64%) a niklu (RSD 50,8%) a rtuti (16,1%) a laboratoří 5 – stanovení niklu (RSD = 38,5%).

Hodnocení shody výsledků 2 terénních směsných vzorků odebraných odlišnými schématy vzorkování

Posouzení kvality použitého schématu vzorkování (tj. umístění dílčích bodů odběru, počty dílčích vzorků) bylo provedeno porovnáním výsledků stanovení vzorku 4 a průměrných koncentrací vypočtených z výsledků analýz vzorku 2 a vzorku 3.

Odhad relativní chyby výsledku (RSD) byl vypočten z rozpětí výsledků zkoušek – R , tj. rozdílu výsledku stanovení vzorku 4 a průměrné koncentrace dvojice vzorku 2 a vzorku 3 stanovených danou laboratoří podle vztahu:

$$RSD_i = k_n R_i / \text{aritmetickým průměrem dvojice výsledků}$$

kde i – je označení laboratoře

Hodnota k_n pro $n = 2$ je $k_2 = 0,8862$.

V tabulce 12 jsou uvedeny hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku 3 a průměrné koncentrace vzorku 2 a 3 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře.

Tabulka 12: Hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku 4 a průměrné koncentrace vzorku 2 a 3 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře

Hodnocení těsnosti shody 2 replicitních směšných vzorků a preciznosti laboratorního stanovení									
označení laboratoře		1	2	3	4	5	6	7	8
arzén (As)	%	0,64%	6,89%	1,99%	0,20%	12,14%	28,59%	2,34%	3,33%
kadmium (Cd)	%	8,05%	5,97%	3,57%	7,68%	8,38%	3,62%	4,89%	4,81%
chrom (Cr-celk)	%	8,71%	8,58%	26,77%	7,51%	5,55%	3,26%	8,38%	7,80%
měď (Cu)	%	28,59%	31,81%	29,56%	31,55%	29,37%	28,74%	31,74%	31,03%
rtuť (Hg)	%	29,00%	22,18%	0,00%	14,58%	14,51%	21,99%	< MS	19,52%
nikl (Ni)	%	14,78%	14,70%	25,70%	9,41%	6,37%	10,82%	13,56%	14,01%
olovo (Pb)	%	13,95%	13,90%	10,01%	10,18%	11,79%	9,96%	11,58%	10,47%
vanad (V)	%	0,87%	3,95%	7,45%	5,49%	5,84%	3,30%	1,63%	8,91%

	odchylka 0 - 10%
	odchylka 10 - 30%
	odchylka >30%

Z tabulky 12 je zřejmé, že schémata vzorkování použitá pro odběr vzorku 4 (tj. 9 náběrů) a terénního vzorku, ze kterého byly připraveny vzorky 2 a 3 (tvořený 15 náběry) poskytují nejmenší shodu pro ukazatel **měď** (hodnota RSD se pohybuje okolo 30%) a **rtuť** (RSD se pohybuje mezi 15 až 29%). Pro ostatní stanovované prvky odhady RSD většinou nepřekročily 15%, tzn., že obě schémata vzorkování poskytovala výsledky s chybou nepřevyšující nejistotu analytické metody.

Závěr

Cvičení při vzorkování sedimentů provedené na dosazovací nádrži odpadních vod z úpravny pitné vody společnosti Vodárna Káraný a.s.v rámci Doškolovacího semináře manažerů vzorkování odpadů dne 5. 5. 2016 při vzorkování sedimentu přineslo řadu zajímavých informací. Organizátoři děkují všem účastníkům a zúčastněným laboratořím za spolupráci.

Vypracoval: RNDr. Petr Kohout (15.6.2016)