

Testování vzorků škváry odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů 17. 9. 2013 v zařízení na energetické využití odpadů společnosti SAKO Brno 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 vzorků odpadů. Jednotlivá školení jsou věnována vybraným druhům odpadů a v jejich průběhu jsou testovány rozličné postupy vzorkování a testování laboratoří s cílem postupného sjednocování metodik vzorkování a laboratorních prací, tak aby se zvyšovala spolehlivost výsledků pro konečné uživatele.

Díky spolupráci se společností SAKO Brno a.s. bylo možné dne 17. 9. 2013 doškolovací seminář uspořádat v zařízení na energetické využití odpadů v Brně.

Cílem semináře bylo seznámit se s podmínkami a charakteristikami provozu zařízení SAKO Brno a.s. a rovněž ověřit, jak kvalitní informace lze získat na základě odběru omezeného počtu vzorků.

Účast na testování přijalo 7 laboratoří, které poskytují analýzy odpadů v České republice. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich účast a za velmi vstřícný přístup.

Postup praktického testování

Odběr a úprava vzorků

V průběhu praktické části semináře byly odebrány 2 směsné vzorky odpadu: *škvára ze spalování komunálních odpadů (19 01 12 Jiný popel a struska neuvedené pod číslem 19 01 11)*. Postup odběru vzorků byl proveden dle požadavků Osvědčení č. Os 54/11/VeM o vyloučení nebezpečných vlastností tohoto druhu odpadu, vydaného pověřenou osobou Ing. Milenou Veverkovou, která při hodnocení vybraných nebezpečných vlastností spolupracovala s pověřenou osobou MUDr. Magdalenou Zimovou, CSc.

Každý z dvojice směsných vzorků byl připraven z 15 dílčích vzorků odebraných z 3 kontejnerů (každý o objemu 14 m³), z každého kontejneru bylo odebráno 5 dílčích vzorků. Dílčí vzorky byly odebrány pomocí naběračky z povrchu. Konečný terénní vzorek byl prosítován přes síto 10 mm. Nadsítný materiál byl následně v terénu podrcen pod 10 mm a společně s podsítným smísen a homogenizován několikerým přehazováním a mícháním ve stavební vaničce. Zhomogenizovaný terénní vzorek byl rozdělen do 9 vzorkovnic o objemu 1 litr – 9 laboratorních vzorků. Hmotnost jednotlivých laboratorních vzorků se pohybovala mezi 1,5 až 1,68 kg (vzorky označené 1) a cca 1,5 až 1,62 kg (vzorky označené 2). Každá laboratoř obdržela dvojici vzorků vždy jeden ze skupiny vzorků označené 1 a jeden ze skupiny vzorků označené 2.

Laboratorní analýzy

Vzorky byly analyzovány v 7 zkušebních laboratořích akreditovaných ČIA. Jedna laboratoř zpracovala výsledky ve 2 analytických centrech. V tabulce 1 je uveden přehled zúčastněných laboratoří. Dopravu vzorků do laboratoří zajistili pracovníci daných laboratoří, kteří se semináře účastnili.

Testování bylo zaměřeno (s ohledem na typ odpadu) na stanovení kovů v sušině a ve vodném výluhu. 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), pro stanovení kovů ve vodném výluhu dle Tabulky č. 2.1 (příloha 2).

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
Laboratoř MORAVA s.r.o.	Oderská 456, 742 13 Studénka
Monitoring, s.r.o.	Novákových 439/6, 180 00 Praha 8
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

Stanovení v sušině

Přehled výsledků analytických stanovení v sušině je uveden v tabulce 2. Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech tabulkách má konkrétní laboratoř stejné označení.

Tabulka 2: Přehled výsledků stanovení v sušině

vzorek 1		označení laboratoře							
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8
sušina	%	-	81,9	-	-	-	-	81,8	-
As	mg/kg suš.	<5,0	5,89	11	9	9,12	20	<0,2	11,3
Cd	mg/kg suš.	2,62	3,25	6,07	5,01	3,35	3,1	2,39	3,9
Cr	mg/kg suš.	95,3	117	133	138	99,2	230	70,1	298,4
Hg	mg/kg suš.	<0,100	0,048	<0,24	<0,3	0,011	<0,1	0,0184	0,01
Ni	mg/kg suš.	41,4	43,8	85,5	60,6	47,8	150	49,3	93,6
Pb	mg/kg suš.	262	231	503	403	31,8	280	150	322,8
V	mg/kg suš.	32,6	30,2	30,3	31,1	39,8	36	18,7	52,6

vzorek 2		označení laboratoře							
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8
sušina	%	-	83	-	-	-	-	82,3	-
As	mg/kg suš.	<5,0	3,61	10,2	10	6,85	20	<0,2	11,9
Cd	mg/kg suš.	3,04	8,62	6,83	5,34	3,17	2,4	3,1	3,1
Cr	mg/kg suš.	111	112	144	115	97,6	180	60,4	433,3
Hg	mg/kg suš.	<0,100	0,058	<0,24	<0,3	0,016	<0,1	0,0161	0,008
Ni	mg/kg suš.	66,7	42,7	79,8	62	56,9	100	47,5	118,5
Pb	mg/kg suš.	242	256	830	379	19,9	270	150	501,4
V	mg/kg suš.	29,1	30,3	32,8	32,4	40,7	36	13,8	45,9

Přehled výsledků analytických stanovení v sušině vztahených k hodnocení dle tabulky 10.1 přílohy 10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb. je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3: Přehled výsledků stanovení v sušině – hodnocení dle tabulky 10.1 přílohy 10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb.

vzorek 1		označení laboratoře								Vyhláška č.294/2005 Sb
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	tab. 10.1
As	mg/kg suš.	<5,0	5,89	11	9	9,12	20	<0,2	11,3	10
Cd	mg/kg suš.	2,62	3,25	6,07	5,01	3,35	3,1	2,39	3,9	1
Cr	mg/kg suš.	95,3	117	133	138	99,2	230	70,1	298,4	200
Hg	mg/kg suš.	<0,100	0,048	<0,24	<0,3	0,011	<0,1	0,0184	0,01	0,8
Ni	mg/kg suš.	41,4	43,8	85,5	60,6	47,8	150	49,3	93,6	80
Pb	mg/kg suš.	262	231	503	403	31,8	280	150	322,8	100
V	mg/kg suš.	32,6	30,2	30,3	31,1	39,8	36	18,7	52,6	180

vzorek 2		označení laboratoře								Vyhláška č.294/2005 Sb
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	tab. 10.1
As	mg/kg suš.	<5,0	3,61	10,2	10	6,85	20	<0,2	11,9	10
Cd	mg/kg suš.	3,04	8,62	6,83	5,34	3,17	2,4	3,1	3,1	1
Cr	mg/kg suš.	111	112	144	115	97,6	180	60,4	433,3	200
Hg	mg/kg suš.	<0,100	0,058	<0,24	<0,3	0,016	<0,1	0,0161	0,008	0,8
Ni	mg/kg suš.	66,7	42,7	79,8	62	56,9	100	47,5	118,5	80
Pb	mg/kg suš.	242	256	830	379	19,9	270	150	501,4	100
V	mg/kg suš.	29,1	30,3	32,8	32,4	40,7	36	13,8	45,9	180

V tabulce 4 jsou uvedeny základní charakteristiky výsledků.

Tabulka 4: Základní charakteristiky výsledků stanovení v sušině

vzorek 1							
ukazatelé v sušině		průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
As	mg/kg suš.	8,9	9,1	5,40	59,62%	<0,2	20
Cd	mg/kg suš.	3,7	3,3	1,17	35,44%	2,39	6,07
Cr	mg/kg suš.	148	125	72,3	57,87%	70,1	298,4
Hg	mg/kg suš.	0,10	0,074	0,103	139,20%	0,01	<0,3
Ni	mg/kg suš.	72	55	34,8	63,35%	41,4	150
Pb	mg/kg suš.	273	271	135,8	50,11%	31,8	503
V	mg/kg suš.	34	32	9,06	28,43%	18,7	52,6

vzorek 2							
ukazatelé v sušině		průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
As	mg/kg suš.	8,5	8,4	5,66	67,24%	<0,2	20
Cd	mg/kg suš.	4,5	3,1	2,10	67,02%	2,4	8,62
Cr	mg/kg suš.	157	114	109,4	96,42%	60,4	433,3
Hg	mg/kg suš.	0,10	0,079	0,102	129,51%	0,008	<0,3
Ni	mg/kg suš.	72	64	24,5	38,15%	42,7	118,5
Pb	mg/kg suš.	331	263	231,1	87,86%	19,9	830
V	mg/kg suš.	33	33	8,84	27,12%	13,8	45,9

Výsledky stanovení uvedené v tabulce 2 byly vyhodnoceny podle jejich odlehlosti k průměrné hodnotě výsledku (dle tabulky 3) při zahrnutí celkové směrodatné odchylky souboru dle Z skóre:

$$Zskóre_i = (naměřená\ koncentrace_i - průměrná\ koncentrace) / celková\ směrodatná\ odchylka\ souboru$$

kde i – je označení laboratoře

Pro přehlednost jsou v tabulce 5 barevně rozlišeny výsledky Zskóre v intervalech (<-2; -2; -1; 1; 2; >2).

Tabulka 5: Přehled výsledků stanovení v sušině – Zskóre

vzorek 1		označení laboratoře							
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8
As		-0,73	-0,56	0,38	0,01	0,03	2,05	-1,62	0,44
Cd		-0,93	-0,39	2,02	1,11	-0,31	-0,52	-1,13	0,16
Cr		-0,72	-0,42	-0,20	-0,13	-0,67	1,14	-1,07	2,08
Ni		-0,86	-0,80	0,40	-0,31	-0,68	2,26	-0,64	0,63
Pb		-0,08	-0,31	1,69	0,96	-1,78	0,05	-0,91	0,37
V		-0,14	-0,41	-0,40	-0,31	0,65	0,23	-1,68	2,06

vzorek 2		označení laboratoře							
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8
As		-0,61	-0,86	0,31	0,27	-0,29	2,04	-1,46	0,61
Cd		-0,67	1,98	1,13	0,42	-0,61	-0,98	-0,64	-0,64
Cr		-0,42	-0,41	-0,12	-0,38	-0,54	0,21	-0,88	2,53
Ni		-0,21	-1,18	0,33	-0,40	-0,61	1,15	-0,99	1,90
Pb		-0,39	-0,32	2,16	0,21	-1,35	-0,26	-0,78	0,74
V		-0,40	-0,26	0,02	-0,03	0,91	0,38	-2,13	1,50

	interval	(-1; 1)
	interval	(-2; -1] nebo [1; 2)
	interval	(-3; -2] nebo [2; 3)

V tabulce 6 jsou výsledky zpracovány pomocí Hornova postupu pro malé soubory a barevně jsou označeny výsledky, které lze považovat za odlehlé (tj. ležící vně 95% intervalu spolehlivosti pro střední hodnotu).

Tabulka 6: Přehled výsledků stanovení v sušině – Hornův postup pro malé soubory

vzorek 1		označení laboratoře							
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8
sušina	%	-	81,9	-	-	-	-	81,8	-
As	mg/kg suš.	<5,0	5,89	11	9	9,12	20	<0,2	11,3
Cd	mg/kg suš.	2,62	3,25	6,07	5,01	3,35	3,1	2,39	3,9
Cr	mg/kg suš.	95,3	117	133	138	99,2	230	70,1	298,4
Hg	mg/kg suš.	<0,100	0,048	<0,24	<0,3	0,011	<0,1	0,0184	0,01
Ni	mg/kg suš.	41,4	43,8	85,5	60,6	47,8	150	49,3	93,6
Pb	mg/kg suš.	262	231	503	403	31,8	280	150	322,8
V	mg/kg suš.	32,6	30,2	30,3	31,1	39,8	36	18,7	52,6

vzorek 2		označení laboratoře							
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8
sušina	%	-	83	-	-	-	-	82,3	-
As	mg/kg suš.	<5,0	3,61	10,2	10	6,85	20	<0,2	11,9
Cd	mg/kg suš.	3,04	8,62	6,83	5,34	3,17	2,4	3,1	3,1
Cr	mg/kg suš.	111	112	144	115	97,6	180	60,4	433,3
Hg	mg/kg suš.	<0,100	0,058	<0,24	<0,3	0,016	<0,1	0,0161	0,008
Ni	mg/kg suš.	66,7	42,7	79,8	62	56,9	100	47,5	118,5
Pb	mg/kg suš.	242	256	830	379	19,9	270	150	501,4
V	mg/kg suš.	29,1	30,3	32,8	32,4	40,7	36	13,8	45,9

433	odlehlý výsledek (vně 95% intervalu spolehlivosti pro střední hodnotu)
-----	--

Vzhledem k předpokládané heterogenitě vzorkovaného materiálu lze předpokládat, že terénní homogenizace vzorku nemusela být srovnatelná s precizní analytickou úpravou. Proto odchylky mezi výsledky v rámci vzorku 1, resp. vzorku 2 byly očekávané. Překvapivý z tohoto pohledu je fakt, že v mnoha případech je shoda jednotlivé laboratoře při stanovení dvojice replikátně odebraných vzorků 1 a 2 lepší, než je shoda všech laboratoří v rámci vzorku identické skupiny vzorku (vzorek 1, resp. vzorek 2). V tabulce 7 jsou uvedeny výsledky shody jednotlivých laboratoří při analýze vzorku 1

a vzorku 2, vyjádřené pomocí relativní směrodatné odchylky, a ty jsou porovnány s celkovou relativní směrodatnou odchylkou výsledků všech laboratoří pro stanovení vzorku 1, resp. vzorku 2.

Tabulka 7: Porovnání preciznosti stanovení replikátního vzorku a RSD výsledků vzorků 1 a 2

ukazatelé v sušině	preciznost stanovení replikátního vzorku (vzorek 1 a vzorek 2)								relativní směrodatná odchylka výsledků	
	označení laboratoře								vzorek 1	vzorek 2
	1	2	3	4	5	6	7	8		
As	pod mezí	42,54%	6,69%	9,33%	25,19%	0,00%	pod mezí	4,58%	59,62%	67,24%
Cd	13,15%	80,18%	10,44%	5,65%	4,89%	22,56%	22,92%	20,26%	35,44%	67,02%
Cr	13,49%	3,87%	7,04%	16,11%	1,44%	21,61%	13,17%	32,68%	57,87%	96,42%
Ni	41,48%	2,25%	6,11%	2,02%	15,40%	35,45%	3,30%	20,81%	63,35%	38,15%
Pb	7,03%	9,10%	43,48%	5,44%	40,80%	3,22%	0,00%	38,41%	50,11%	87,86%
V	10,05%	0,29%	7,02%	3,63%	1,98%	0,00%	26,72%	12,06%	28,43%	27,12%

Stanovení ve vodném výluhu

Přehled výsledků analytických stanovení ve vodném výluhu je uveden v tabulce 8. Laboratoře jsou označeny čísly v náhodném pořadí.

Tabulka 8: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu

vzorek 1		označení laboratoře							
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8
As	mg/l	<0,005	<0,003	<0,001	<0,00002	0,012	<0,002	0,005	<0,04
Ba	mg/l	0,176	1,47	1,8	1,13	1,78	2,2	1,49	1,26
Cd	mg/l	<0,0005	0,0006	<0,0005	<0,00002	<0,0005	<0,001	<0,0005	<0,002
Cu	mg/l	0,11	1,44	1,16	1,23	0,93	0,9	0,61	0,87
Cr	mg/l	<0,005	0,0139	0,0318	0,02	0,04	0,032	0,026	0,014
Hg	mg/l	<0,0003	<0,001	<0,00001	<0,00001	<0,0005	<0,0003	<0,0002	<0,0002
Mo	mg/l	0,0066	0,0544	0,0606	0,062	0,1	0,017	0,071	0,066
Ni	mg/l	<0,005	0,0109	0,0235	0,011	0,06	0,011	0,017	<0,01
Pb	mg/l	0,358	0,471	0,995	0,556	0,11	0,015	0,024	0,101
Se	mg/l	<0,010	<0,009	<0,005	<0,00002	0,024	<0,003	<0,005	<0,001
Sb	mg/l	<0,005	0,003	0,0025	<0,00002	0,0038	<0,003	0,0077	0,0011
Zn	mg/l	0,074	0,599	1,11	1,01	0,49	0,62	0,066	0,512

vzorek 2		označení laboratoře							
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8
As	mg/l	<0,005	<0,003	<0,001	<0,00002	0,02	<0,002	0,007	<0,04
Ba	mg/l	0,173	1,51	1,88	1,38	1,8	1,8	1,49	1,46
Cd	mg/l	<0,0005	0,0006	<0,0005	<0,00002	<0,0005	<0,001	<0,0005	<0,002
Cu	mg/l	0,118	1,37	1,44	1,02	0,89	0,89	0,66	0,95
Cr	mg/l	<0,005	0,0153	0,0344	0,017	0,04	0,023	0,03	0,014
Hg	mg/l	<0,0003	<0,001	<0,00001	<0,00001	<0,0005	<0,0003	<0,0002	<0,0002
Mo	mg/l	0,0063	0,0538	0,0594	0,053	0,04	0,016	0,071	0,055
Ni	mg/l	<0,005	0,0119	0,0318	0,0099	0,1	0,01	0,015	<0,01
Pb	mg/l	0,0683	0,862	0,938	0,412	0,13	0,015	<0,01	0,155
Se	mg/l	<0,010	0,01	<0,005	<0,00002	0,023	<0,003	<0,005	<0,001
Sb	mg/l	<0,005	<0,003	0,0013	<0,00002	0,0043	<0,003	0,0092	0,0011
Zn	mg/l	0,086	0,643	1,24	0,629	0,71	0,5	0,076	0,55

Přehled výsledků analytických stanovení ve vodném výluhu vztažených k hodnocení dle tabulky 2.1 přílohy 2 k Vyhlášce č.294/2005 Sb. je uveden v tabulce 9.

Tabulka 9: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu – hodnocení dle tabulky 2.1 přílohy 2 k Vyhlášce č.294/2005 Sb.

vzorek 1		označení laboratoře								Vyhláška č.294/2005 Sb			
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	I	IIa	IIb	III
As	mg/l	<0,005	<0,003	<0,001	<0,00002	0,012	<0,002	0,005	<0,04	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	mg/l	0,176	1,47	1,8	1,13	1,78	2,2	1,49	1,26	2	30	10	30
Cd	mg/l	<0,0005	0,0006	<0,0005	<0,000002	<0,0005	<0,001	<0,0005	<0,002	0,004	0,5	0,1	0,5
Cu	mg/l	0,11	1,44	1,16	1,23	0,93	0,9	0,61	0,87	0,2	10	5	10
Cr	mg/l	<0,005	0,0139	0,0318	0,02	0,04	0,032	0,026	0,014	0,05	7	1	7
Hg	mg/l	<0,0003	<0,001	<0,00001	<0,00001	<0,0005	<0,0003	<0,0002	<0,0002	0,001	0,2	0,02	0,2
Mo	mg/l	0,0066	0,0544	0,0606	0,062	0,1	0,017	0,071	0,066	0,05	3	1	3
Ni	mg/l	<0,005	0,0109	0,0235	0,011	0,06	0,011	0,017	<0,01	0,04	4	1	4
Pb	mg/l	0,358	0,471	0,995	0,556	0,11	0,015	0,024	0,101	0,05	5	1	5
Se	mg/l	<0,010	<0,009	<0,005	<0,00002	0,024	<0,003	<0,005	<0,001	0,01	0,7	0,05	0,7
Sb	mg/l	<0,005	0,003	0,0025	<0,000002	0,0038	<0,003	0,0077	0,0011	0,006	0,5	0,07	0,5
Zn	mg/l	0,074	0,599	1,11	1,01	0,49	0,62	0,066	0,512	0,4	20	5	20

vzorek 2		označení laboratoře								Vyhláška č.294/2005 Sb			
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	I	IIa	IIb	III
As	mg/l	<0,005	<0,003	<0,001	<0,00002	0,02	<0,002	0,007	<0,04	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	mg/l	0,173	1,51	1,88	1,38	1,8	1,8	1,49	1,46	2	30	10	30
Cd	mg/l	<0,0005	0,0006	<0,0005	<0,000002	<0,0005	<0,001	<0,0005	<0,002	0,004	0,5	0,1	0,5
Cu	mg/l	0,118	1,37	1,44	1,02	0,89	0,89	0,66	0,95	0,2	10	5	10
Cr	mg/l	<0,005	0,0153	0,0344	0,017	0,04	0,023	0,03	0,014	0,05	7	1	7
Hg	mg/l	<0,0003	<0,001	<0,00001	<0,00001	<0,0005	<0,0003	<0,0002	<0,0002	0,001	0,2	0,02	0,2
Mo	mg/l	0,0063	0,0538	0,0594	0,053	0,04	0,016	0,071	0,055	0,05	3	1	3
Ni	mg/l	<0,005	0,0119	0,0318	0,0099	0,1	0,01	0,015	<0,01	0,04	4	1	4
Pb	mg/l	0,0683	0,862	0,938	0,412	0,13	0,015	<0,01	0,155	0,05	5	1	5
Se	mg/l	<0,010	0,01	<0,005	<0,00002	0,023	<0,003	<0,005	<0,001	0,01	0,7	0,05	0,7
Sb	mg/l	<0,005	<0,003	0,0013	<0,000002	0,0043	<0,003	0,0092	0,0011	0,006	0,5	0,07	0,5
Zn	mg/l	0,086	0,643	1,24	0,629	0,71	0,5	0,076	0,55	0,4	20	5	20

V tabulce 10 jsou uvedeny základní charakteristiky výsledků.

Tabulka 10: Základní charakteristiky výsledků stanovení ve vodném výluhu

vzorek 1							
ukazatelé ve vodném výluhu		průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
Ba	mg/l	1,41	1,48	0,564	39,92%	0,176	2,2
Cu	mg/l	0,906	0,915	0,384	42,34%	0,11	1,44
Cr	mg/l	0,0228	0,023	0,0109	47,79%	<0,005	0,04
Mo	mg/l	0,0547	0,0613	0,0280	51,17%	0,0066	0,1
Ni	mg/l	0,0186	0,011	0,0165	88,87%	<0,005	0,06
Pb	mg/l	0,329	0,234	0,318	96,65%	0,015	0,995
Zn	mg/l	0,560	0,556	0,353	63,04%	0,066	1,11

vzorek 2							
ukazatelé ve vodném výluhu		průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
Ba	mg/l	1,44	1,50	0,509	35,40%	0,173	1,88
Cu	mg/l	0,917	0,920	0,387	42,16%	0,118	1,44
Cr	mg/l	0,0223	0,0200	0,0110	49,16%	<0,005	0,04
Mo	mg/l	0,0443	0,0534	0,0209	47,10%	0,0063	0,071
Ni	mg/l	0,0242	0,0110	0,0296	122,37%	<0,005	0,1
Pb	mg/l	0,324	0,143	0,354	109,18%	0,01	0,938
Zn	mg/l	0,554	0,590	0,346	62,47%	0,076	1,24

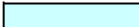
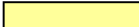

Výsledky stanovení uvedené v tabulce 8 jsou vyhodnoceny dle vztahu pro Z skóre v tabulce 11.

Pro přehlednost jsou rozlišeny výsledky Zskóre v intervalech (<-2; -2; -1; 1; 2; >2).

Tabulka 11: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu – Zskóre

vzorek 1		označení laboratoře							
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8
Ba	mg/l	-2,19	0,10	0,69	-0,50	0,65	1,39	0,14	-0,27
Cu	mg/l	-2,08	1,39	0,66	0,84	0,06	-0,02	-0,77	-0,09
Cr	mg/l	-1,63	-0,82	0,82	-0,26	1,57	0,84	0,29	-0,81
Mo	mg/l	-1,72	-0,01	0,21	0,26	1,62	-1,35	0,58	0,40
Ni	mg/l	-0,82	-0,46	0,30	-0,46	2,51	-0,46	-0,09	-0,52
Pb	mg/l	0,09	0,45	2,10	0,72	-0,69	-0,99	-0,96	-0,72
Zn	mg/l	-1,38	0,11	1,56	1,27	-0,20	0,17	-1,40	-0,14

vzorek 2		označení laboratoře							
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8
Ba	mg/l	-2,48	0,14	0,87	-0,11	0,71	0,71	0,10	0,05
Cu	mg/l	-2,07	1,17	1,35	0,27	-0,07	-0,07	-0,67	0,08
Cr	mg/l	-1,58	-0,64	1,10	-0,49	1,61	0,06	0,70	-0,76
Mo	mg/l	-1,82	0,45	0,72	0,42	-0,21	-1,36	1,28	0,51
Ni	mg/l	-0,65	-0,42	0,26	-0,48	2,56	-0,48	-0,31	-0,48
Pb	mg/l	-0,72	1,52	1,74	0,25	-0,55	-0,87	-0,89	-0,48
Zn	mg/l	-1,35	0,26	1,98	0,22	0,45	-0,16	-1,38	-0,01

	interval	(-1; 1)
	interval	(-2; -1) nebo [1;2)
	interval	(-3; -2) nebo [2;3)

V tabulce 12 jsou výsledky zpracovány pomocí Hornova postupu pro malé soubory. Barevně jsou označeny výsledky, které lze považovat za odlehlé (tj. ležící vně 95% intervalu spolehlivosti pro střední hodnotu).

Tabulka 12: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu – Hornův postup pro malé soubory

vzorek 1		označení laboratoře							
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8
As	mg/l	<0,005	<0,003	<0,001	<0,00002	0,012	<0,002	0,005	<0,04
Ba	mg/l	0,176	1,47	1,8	1,13	1,78	2,2	1,49	1,26
Cd	mg/l	<0,0005	0,0006	<0,0005	<0,000002	<0,0005	<0,001	<0,0005	<0,002
Cu	mg/l	0,11	1,44	1,16	1,23	0,93	0,9	0,61	0,87
Cr	mg/l	<0,005	0,0139	0,0318	0,02	0,04	0,032	0,026	0,014
Hg	mg/l	<0,0003	<0,001	<0,00001	<0,00001	<0,0005	<0,0003	<0,0002	<0,0002
Mo	mg/l	0,0066	0,0544	0,0606	0,062	0,1	0,017	0,071	0,066
Ni	mg/l	<0,005	0,0109	0,0235	0,011	0,06	0,011	0,017	<0,01
Pb	mg/l	0,358	0,471	0,995	0,556	0,11	0,015	0,024	0,101
Se	mg/l	<0,010	<0,009	<0,005	<0,00002	0,024	<0,003	<0,005	<0,001
Sb	mg/l	<0,005	0,003	0,0025	<0,000002	0,0038	<0,003	0,0077	0,0011
Zn	mg/l	0,074	0,599	1,11	1,01	0,49	0,62	0,066	0,512

vzorek 2		označení laboratoře							
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8
As	mg/l	<0,005	<0,003	<0,001	<0,00002	0,02	<0,002	0,007	<0,04
Ba	mg/l	0,173	1,51	1,88	1,38	1,8	1,8	1,49	1,46
Cd	mg/l	<0,0005	0,0006	<0,0005	<0,000002	<0,0005	<0,001	<0,0005	<0,002
Cu	mg/l	0,118	1,37	1,44	1,02	0,89	0,89	0,66	0,95
Cr	mg/l	<0,005	0,0153	0,0344	0,017	0,04	0,023	0,03	0,014
Hg	mg/l	<0,0003	<0,001	<0,00001	<0,00001	<0,0005	<0,0003	<0,0002	<0,0002
Mo	mg/l	0,0063	0,0538	0,0594	0,053	0,04	0,016	0,071	0,055
Ni	mg/l	<0,005	0,0119	0,0318	0,0099	0,1	0,01	0,015	<0,01
Pb	mg/l	0,0683	0,862	0,938	0,412	0,13	0,015	<0,01	0,155
Se	mg/l	<0,010	0,01	<0,005	<0,00002	0,023	<0,003	<0,005	<0,001
Sb	mg/l	<0,005	<0,003	0,0013	<0,000002	0,0043	<0,003	0,0092	0,0011
Zn	mg/l	0,086	0,643	1,24	0,629	0,71	0,5	0,076	0,55

0,938

odlehlý výsledek (vně 95% intervalu spolehlivosti pro střední hodnotu)

Zhodnocení preciznosti stanovení v replikátních vzorcích (vzorek 1 a vzorek 2) provedené pro každou laboratoř a porovnání s celkovou relativní směrodatnou odchylkou souboru výsledků zúčastněných laboratoří pro vzorek 1, resp. pro vzorek 2 ve vodném výluhu je uvedeno v tabulce 13.

Tabulka 13: Porovnání preciznosti stanovení replikátního vzorku a RSD výsledků vzorků 1 a 2

ukazatelé ve vodném výluhu	preciznost stanovení replikátního vzorku (vzorek 1 a vzorek 2)								relativní směrodatná odchylka výsledků	
	označení laboratoře								vzorek 1	vzorek 2
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Ba	1,52%	2,38%	3,85%	17,65%	0,99%	17,72%	0,00%	13,03%	39,92%	35,40%
Cu	6,22%	4,42%	19,09%	16,54%	3,90%	0,99%	6,98%	7,79%	42,34%	42,16%
Cr	pod mezí	8,50%	6,96%	14,37%	0,00%	29,00%	12,66%	0,00%	47,79%	49,16%
Mo	4,12%	0,98%	1,77%	13,87%	75,96%	5,37%	0,00%	16,11%	51,17%	47,10%
Ni	pod mezí	7,77%	26,60%	9,33%	44,31%	8,44%	11,08%	pod mezí	88,87%	122,37%
Pb	120,45%	51,99%	5,23%	26,37%	14,77%	0,00%	pod mezí	37,39%	96,65%	109,18%
Zn	13,29%	6,28%	9,80%	41,20%	32,49%	18,99%	12,48%	6,34%	63,04%	62,47%

Vyhodnocení

Zohlednění výsledků ve vztahu k legislativním limitům

Vzhledem k typu vzorkované matrice – odpad, jsou výsledky hodnoceny dle Vyhlášky č.294/2005 Sb. (pro obsah sušiny jsou výsledky vyhodnocovány dle tabulky 10.1 přílohy č.10, pro hodnocení výsledků ve vodném výluhu jsou uvažovány jednotlivé výluhové třídy dle přílohy 2). Z výsledků vyplývá:

- Pro stanovení v sušině:
 - ve vzorcích připravených z terénního VZORKU 1 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:

- As, Ni (ve 3 případech z 8 bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Cr (ve 2 případech z 8 bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Pb (v jednom případě bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
- ve vzorcích připravených z terénního VZORKU 2 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
 - As (ve 3 případech z 8 bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Ni (ve 2 případech z 8 bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Cr, Pb (v jednom případě bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
- Pro stanovení ve výluhu:
 - ve vzorcích připravených z terénního VZORKU 1 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
 - Ba, Ni, Se, Sb, Cu (v jednom případě bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Mo, Pb, Zn (ve dvou případech bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení).
 - ve vzorcích připravených z terénního VZORKU 2 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
 - Ni, Se, Sb, Cu (v jednom případě bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Pb, Zn (ve dvou případech bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení)
 - Mo (ve třech případech bylo hodnocení odlišné než ve zbytku stanovení).

Hodnocení shody mezi výsledky laboratoří

Při hodnocení shody mezi výsledky laboratoří je nutné uvažovat vnitřní heterogenitu mezi dodanými vzorky v rámci skupiny (tj. mezi vzorky skupiny 1, resp. mezi vzorky skupiny 2) a heterogenitu mezi skupinou 1 a skupinou 2 (heterogenita mezi vrstvami). Z postupu vzorkování bychom očekávali vyšší stupeň heterogenity mezi skupinami, neboť každá skupina vzorků byla připravena z odlišných bodů odběru.

Jak ale vyplývá z hodnocení shody analýz replikátních vzorků dodaných jednotlivou laboratoří a shody výsledků zúčastněných laboratoří při analýze vzorku 1, resp. vzorku 2, dosahovaly jednotlivé laboratoře výrazně lepší shodu mezi výsledky analýzy vzorku 1 a vzorku 2, než byla shoda výsledků všech laboratoří při analýze vzorku 1, resp. vzorku 2. Toto zjištění odporuje logickému očekávání nižší heterogenity uvnitř skupiny a vyšší heterogenity mezi skupinami.

Největší neshody mezi laboratořemi byly pozorovány:

- Pro stanovení v sušině:
 - ve vzorcích připravených z terénního VZORKU 1:
 - As, Cr, Ni, Pb (relativní směrodatná odchylka překročila 50%)
 - ve vzorcích připravených z terénního VZORKU 2:
 - As, Cd, Cr, Pb (relativní směrodatná odchylka překročila 60%)
- Shoda výsledků mezi replikátními vzorky (vzorek 1 a vzorek 2) analyzovanými ve stejné laboratoři byla obvykle do 10%.

- Pro stanovení ve výluhu:
 - v obou vzorcích byly neshody obdobné:
 - Ni, Pb, Zn (relativní směrodatná odchylka překročila 60%)
- Shoda výsledků mezi replikátními vzorky (vzorek 1 a vzorek 2) analyzovanými ve stejné laboratoři byla obvykle do 10%.

Závěr

Výsledky získané v průběhu praktické části Doškolovacího semináře 17. 9. 2013 při odběru škváry, tj. odpadu vznikajícího ze spalování komunálních odpadů, vypovídají o následujících skutečnostech:

- Rozdíly mezi výsledky zúčastněných laboratoří (zejména hraniční výsledky) signalizují odlišné postupy laboratoří při úpravě a zpracování vzorku. Tyto rozdíly u některých ukazatelů (např. As, Ni, Pb stanovené v sušině a Ni, Pb, Zn ve vodném výluhu) nelze vysvětlit pouze odkazem na heterogenitou dodaného vzorku.
- Heterogenita materiálu ve vzorku může být v některých ukazatelích natolik významná, že výsledek reprezentující celý dodaný vzorek by měl být připraven jako průměrná koncentrace z opakovaných stanovení několika zkušebních vzorků.
- Heterogenita vzorkovaného odpadu je v některých ukazatelích natolik významná, že ke spolehlivému vyhodnocení kvality testovaného odpadu je nutné analyzovat dostatečný počet vzorků (analýzy kritických parametrů) výsledky vyhodnocovat pomocí statického přístupu.

Vypracoval: RNDr. Petr Kohout (31.10.2013)