

Testování vzorků kalů z čištění komunálních odpadních vod odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů 19. 6. 2024 v ČOV Blansko společnosti Vodárenská akciová společnost a.s. – stanovení kovů

Úvod

Společnost Forsapi, s.r.o. zajišťuje 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 praxe laboratoří s cílem postupné optimalizace a sjednocování metodiky (postupů) vzorkování a laboratorních prací tak, aby se zvyšovala spolehlivost informací o vlastnostech odpadů pro konečné uživatele.

Ve spolupráci se společností Vodárenská akciová společnost a.s. byl dne 19. 6. 2024 uspořádán doškolovací seminář zaměřený na problematiku nakládání s kaly z čištění komunálních odpadních vod, zejména při použití kalů na zemědělské půdě.

Cílem semináře bylo seznámit účastníky s novinkami v legislativních předpisech v odpadovém hospodářství a problematikou nakládání s kaly z čištění odpadních vod. Přednášky uskutečněné při úvodní části semináře byly věnovány *stanovení mikrobiologických ukazatelů v kalech z ČOV a ověřování účinnosti technologie úpravy čistírenských kalů* (Ing. Ladislava Matějů – Státní zdravotní ústav se sídlem v Praze), *zkušenostem ÚKZÚZ s vyhláškou č. 273/2021 Sb.* (Ing. Jakub Kovářík, ÚKZÚZ Praha), *změnám předpisů v odpadovém hospodářství* (Mgr. Štěpán Jakl – Ministerstvo životního prostředí ČR), *novinkám v legislativních předpisech* (Ing. Renata Nováková, ProfiOdpady s.r.o.), a *kritickým parametrům v sušině a ve vyluzích vzorků odpadů pro využití odpadů zaspáváním* (Ing. Bláha – EMPLA AG spol. s r.o., Ing. Petr Jankovský – Monitoring s.r.o., Ing. Pavel Branský – ALS CR s.r.o.) a. Při praktické části semináře měli účastníci možnost seznámit se provozem zařízení ČOV Blansko společnosti Vodárenská akciová společnost a.s..

Součástí praktické části semináře bylo mezilaboratorní porovnání zkoušek toxických kovů v upraveném kalu v rozsahu přílohy č. 38 k Vyhlášce č.273/2021 Sb. (o podrobnostech nakládání s odpady). Porovnání bylo zaměřené na ověření srovnatelnosti výsledků stanovení toxických kovů mezi zúčastněnými akreditovanými laboratořemi na reálných maticích.

Účast na praktickém testování laboratoří přijalo 5 laboratoří, které poskytují akreditované zkoušky uvedených ukazatelů. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich spolupráci a zejména za jejich velmi vstřícný přístup, který svědčí o snaze těchto laboratoří po trvalém zlepšování jejich služeb.

Postup praktického testování

Rozsah testování

Obsahem testování stanovení mikrobiologických ukazatelů v kalech byly následující úkoly:

- odběr 2 prostých terénních vzorků a příprava laboratorních vzorků odpadu: *kaly z čištění komunálních odpadních vod (kat.č.19 08 05)* vzorkovací skupinou participující laboratoře a

následným stanovením toxických kovů (v rozsahu přílohy č. 38 k Vyhlášce č.273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady) v těchto vzorcích participujícími laboratořemi,

- stanovení toxických kovů (v identickém rozsahu) v certifikovaném referenčním materiálu, který poskytla laboratoř Vodárenské akciové společnosti a.s..

Postup odběru vzorků

Pro účely testování laboratoří pro stanovení toxických kovů připravili spolupořadatelé ze společnosti VAS, a.s. deponii odvodněného kalu z čištění komunálních odpadních vod (vzorkovaný soubor), představující přibližný objem 7,5 m³. Deponie kalu byla připravena krátce před vzorkováním a reprezentovala identickou šarži materiálu. Technologie čištění odpadních vod na zařízení je prakticky neměnná a nedochází k jejím častým změnám, podobně mají vstupní odpadní vody stálý charakter, a proto lze předpokládat, že vznikající odpad je víceméně homogenní.



Obrázek 1: Vzorkovaný soubor upraveného kalu z čištění komunálních odpadních vod

V polovině tělesa kužele bylo po celém obvodu na deponii označeno 5 míst, určených pro odběr jednotlivých prostých vzorků. V každém z označených bodů byl do hloubky 25 cm proveden odkop kalu. Vzorkaři zúčastněných laboratoří odebrali ke zkouškám 2 prosté vzorky z bodů označených č. 1 a č. 2 podle standardních operačních postupů svých laboratoří. Vzorky byly označeny: VZOREK č. 1 a VZOREK č. 2.

Příprava srovnávacího vzorku

Pro přípravu srovnávacího vzorku byl použit certifikovaný referenční materiál, který poskytla laboratoř Vodárenské akciové společnosti. Osvědčení o jakosti materiálu pro kontrolu jakosti (QCM) je připojen k vyhodnocení jako příloha.

Obsah sledovaných ukazatelů v certifikovaném materiálu je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Koncentrace sledovaných ukazatelů v CRM

ukazatel	jednotka	CRM		
		výsledek	DM	HM
As	mg/kg suš.	286	281	291
Be	mg/kg suš.	43,9	42,1	45,7
Cd	mg/kg suš.	61,5	61,1	61,9
Co	mg/kg suš.	73,1	71,9	74,3
Cr	mg/kg suš.	128	126	130
Cu	mg/kg suš.	582	574	590
Hg	mg/kg suš.	7	5,6	8,4
Ni	mg/kg suš.	120	119	121
Pb	mg/kg suš.	132	130	134
V	mg/kg suš.	99,8	97,5	102,1
Zn	mg/kg suš.	1060	1045	1075

Vysvětlivky: DM - dolní mez intervalu vymezeného nejistotou měření
HM-horní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

Zúčastněné laboratoře

Testování se účastnilo 5 zkušebních laboratoří akreditovaných ČIA.

V tabulce 2 je uveden přehled zúčastněných laboratoří (v této tabulce jsou laboratoře seřazeny v abecedním pořadí).

Tabulka 2: Přehled zúčastněných laboratoří (seřazených abecedně)

Název laboratoře	Adresa laboratoře
ALS Czech Republic s.r.o.	Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
EMPLA AG spol. s r.o.	Za Škodovkou 305/5, 503 11 Hradec Králové
Laboratoř Morava s.r.o.	Oderská 456, 742 13 Studénka
Monitoring s.r.o.	Radiová 1122/1, 102 00 Praha 15 - Hostivař
Vodárenská akciová společnost, a.s.	Soběšická 820/156, Lesná, 638 00 Brno

Každá z laboratoří stanovovala vybrané toxické kovy (v rozsahu přílohy č. 38 k Vyhlášce č.273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady) v prostých vzorcích (VZOREK č.1 a VZOREK č.2).

Účastníci rovněž obdrželi dvojici referenční materiál (CRM) pro kontrolu kvality analytických stanovení.

Vzorky byly odebrány dne 19. 6 .2024.

V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty rozšířené nejistoty stanovení jednotlivých toxických kovů zúčastněných laboratoří. Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech následujících tabulkách má konkrétní laboratoř stejné označení.

Tabulka 3: Přehled rozšířených nejistot stanovení zúčastněných laboratoří

nejistoty stanovení zúčastněných laboratoří						
ukazatel	označení	1	2	3	4	5
	jednotka					
As	%	10	15	10	23	30
Cd	%	12	20	28,3	24	30
Cr	%	10	10	20	20	30
Cu	%	10	10	20	19	30
Hg	%	10	20	24,4	16	20
Ni	%	10	15	20	20	30
Pb	%	15	10	21,8	20	30
Zn	%	10	10	20	18	30

Nejnižší rozšířené nejistoty stanovení uvádí laboratoř č.1, následovaná laboratoří č.2. Laboratoře č. 3 a č.4 mají nejistoty srovnatelné. Nejvyšší nejistoty pro stanovení kovů deklaruje laboratoř č.5.

Stanovení kovů v certifikovaném referenčním materiálu

Přehled výsledků stanovení v certifikovaném referenčním materiálu je uveden v tabulce 4 společně s deklarovanými hodnotami CRM. Laboratoř označená číslem 5 provedla stanovení kovů v CRM dvakrát, v tabulce uváděný výsledek odpovídá aritmetickému průměru obou stanovení.

V tabulce jsou výsledky uváděny společně s dolními a horními mezemi koncentrací, které vyplývají z nejistoty měření, a definují interval, ve kterém se skutečná hodnota nachází s pravděpodobností 95%. V tabulce jsou barevně vyznačeny výsledky, v nichž se interval definovaný nejistotami měření nachází mimo oblast vymezenou nejistotami koncentrací certifikovaného referenčního materiálu.

Z tabulky vyplývá:

- arzén: laboratoř 3 uvedla výsledky, které se i při zahrnutí nejistoty stanovení nacházely mimo interval referenčních hodnot CRM,
- kobalt: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 3 a laboratoře 5,
- celkový chrom: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1,
- měď: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1,
- rtuť: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 3,
- nikl: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1.

Nejčteněji se výsledky stanovení nacházely mimo deklarovaný interval hodnot CRM u laboratoře č. 1 a u laboratoře č. 3 (shodně ve stanovení 3 prvků). Laboratoře č. 2 a č. 4 ve všech stanovení vyhověly hodnotám CRM.

Tabulka 4: Přehled naměřených koncentrací v CRM

ukazatel	jednotka	CRM			označení laboratoře								
		výsledek	DM	HM	1			2			3		
					výsledek	DM	HM	výsledek	DM	HM	výsledek	DM	HM
As	mg/kg suš.	286	281	291	259	233,1	284,9	271,6	230,86	312,34	249	224,1	273,9
Be	mg/kg suš.	43,9	42,1	45,7	-	-	-	38,4	38,4	38,4	38,5	24,0	53,0
Cd	mg/kg suš.	61,5	61,1	61,9	64,4	56,7	72,1	56,6	45,3	67,9	53,3	38,2	68,4
Co	mg/kg suš.	73,1	71,9	74,3	-	-	-	71,5	64,4	78,7	136	108,7	163,3
Cr	mg/kg suš.	128	126	130	151	135,9	166,1	128,9	116,0	141,8	155	124	186
Cu	mg/kg suš.	582	574	590	502	451,8	552,2	608	547,2	668,8	583	466,4	699,6
Hg	mg/kg suš.	7	5,6	8,4	-	-	-	-	-	-	4,26	3,22	5,30
Ni	mg/kg suš.	120	119	121	100	90	110	122	103,7	140,3	108	86,4	129,6
Pb	mg/kg suš.	132	130	134	122	103,7	140,3	119,6	107,6	131,6	115	89,9	140,1
V	mg/kg suš.	99,8	97,5	102,1	-	-	-	96,5	77,2	115,8	98	78,4	117,6
Zn	mg/kg suš.	1060	1045	1075	847	762,3	931,7	1060	954	1166	860	688	1032

Vysvětlivky:

DM

dolní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

HM

horní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

výsledek mimo meze nejistoty určené pro CRM

ukazatel	jednotka	CRM			označení laboratoře					
		výsledek	DM	HM	4			5 průměr		
					výsledek	DM	HM	výsledek	DM	HM
As	mg/kg suš.	286	281	291	326	251,0	401,0	270	189	351
Be	mg/kg suš.	43,9	42,1	45,7	-	-	-	39,75	27,8	51,7
Cd	mg/kg suš.	61,5	61,1	61,9	69,7	53,0	86,4	56,5	39,6	73,5
Co	mg/kg suš.	73,1	71,9	74,3	-	-	-	154,5	108,2	200,9
Cr	mg/kg suš.	128	126	130	165	132	198	156,5	109,6	203,5
Cu	mg/kg suš.	582	574	590	697	564,6	829,4	594	415,8	772,2
Hg	mg/kg suš.	7	5,6	8,4	6,29	5,28	7,30	5,99	4,79	7,19
Ni	mg/kg suš.	120	119	121	114	91,2	136,8	132,5	92,8	172,3
Pb	mg/kg suš.	132	130	134	149	119,2	178,8	142,5	99,8	185,3
V	mg/kg suš.	99,8	97,5	102,1	-	-	-	100,4	70,3	130,5
Zn	mg/kg suš.	1060	1045	1075	1150	943	1357	1100	770	1430

Vysvětlivky:

DM

dolní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

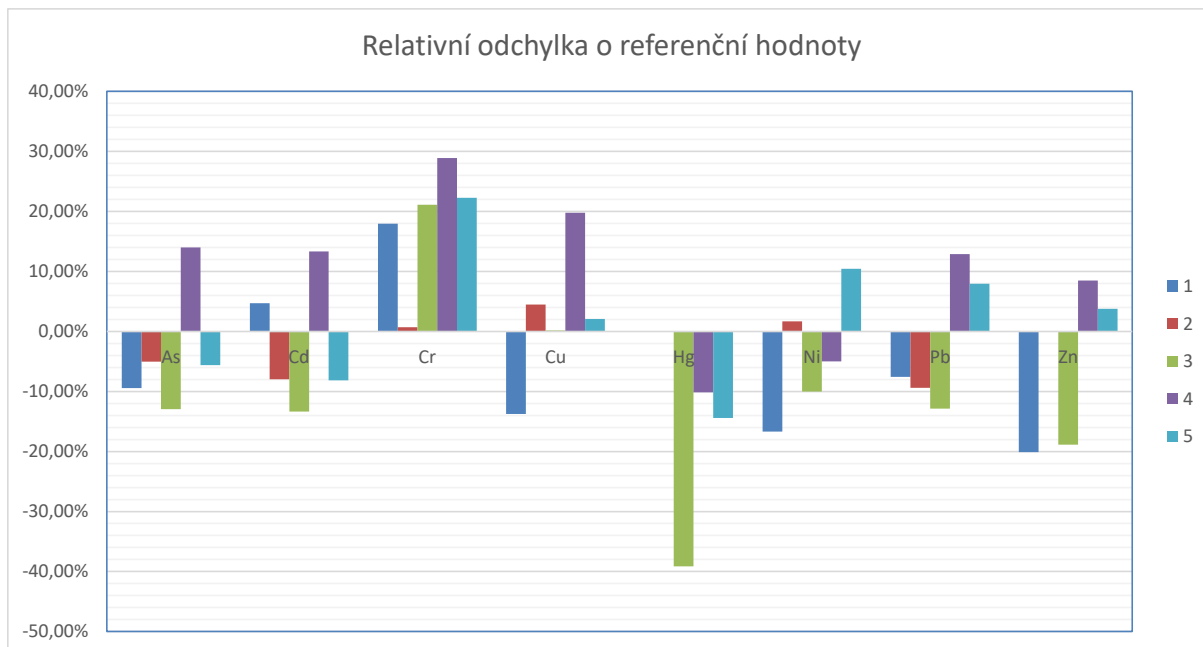
HM

horní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

výsledek mimo meze nejistoty určené pro CRM

Posouzení odlehlosti od vztažné hodnoty

Předchozí hodnocení je ovlivněno velikostí nejistoty měření, která je pro jednotlivé laboratoře odlišná. Grafické znázornění relativních odchylek výsledků jednotlivých laboratoří od deklarovaných koncentrací CRM je znázorněno na obrázku 2.



Obrázek 2: Grafické znázornění výsledků ke vztažné hodnotě

V tabulce 5 jsou uvedeny relativní odchylky výsledků jednotlivých stanovení od referenční hodnoty CRM.

Tabulka 5: Odlehlost výsledků stanovení od vztažné hodnoty

parametr	typ vzorku	Relativní odchylka o referenční hodnoty				
	označení laboratoře	1	2	3	4	5
As	mg/kg	-9,44%	-5,03%	-12,94%	13,99%	-5,59%
Cd	mg/kg	4,72%	-7,97%	-13,33%	13,33%	-8,13%
Cr	mg/kg	17,97%	0,70%	21,09%	28,91%	22,27%
Cu	mg/kg	-13,75%	4,47%	0,17%	19,76%	2,06%
Hg	mg/kg	-	-	-39,14%	-10,14%	-14,43%
Ni	mg/kg	-16,67%	1,67%	-10,00%	-5,00%	10,42%
Pb	mg/kg	-7,58%	-9,39%	-12,88%	12,88%	7,95%
Zn	mg/kg	-20,09%	0,00%	-18,87%	8,49%	3,77%

Nejlepší shodu dosáhla laboratoř č.2 pro stanovení Zn (shodný výsledek), dále laboratoř č.3 pro stanovení Cu a opět laboratoř č. 2 pro stanovení celkového chromu (relativní odchylka 0,7%). Nejhorší shoda byla zjištěna pro stanovení Hg laboratoří č. 3 (relativní odchylka 39,1% od vztažné hodnoty).

Podle těsnosti shody s referenční hodnotou bylo sestaveno pořadí laboratoří pro jednotlivá stanovení a pro celou skupinu stanovených kovů (tabulka 6). Nejlepší shody dosahovala laboratoř č. 2.

Tabulka 5: Pořadí laboratoří podle shody s referenční hodnotou

parametr	typ vzorku	Pořadí laboratoří podle shody s referenční hodnotou				
	označení laboratoře	1	2	3	4	5
As	mg/kg	3	1	4	5	2
Cd	mg/kg	1	2	4	4	3
Cr	mg/kg	2	1	3	5	4
Cu	mg/kg	4	3	1	5	2
Ni	mg/kg	5	1	3	2	4
Pb	mg/kg	1	3	4	4	2
Zn	mg/kg	5	1	4	3	2
Pořadí laboratoře ve stanovení kovů		3	1	4	5	2

Výsledky stanovení kovů ve vzorcích kalu

Přehled výsledků zkoušek kovů v odebraných vzorcích kalu je uveden v tabulce 6 pro VZOREK č.1 a v tabulce 7 pro VZOREK č.2 společně s charakteristikami naměřených dat.

Tabulka 6: Přehled výsledků stanovení kovů v sušině odebraných vzorků kalu – VZOREK č.1

vzorek č.1							Průměr	minimum	maximum	RSD %
ukazatel	označení laboratoře	1	2	3	4	5				
	jednotka									
As	mg/kg suš.	8,14	6,4	<5	4,32	<5	5,77	4,32	8,14	32,1%
Cd	mg/kg suš.	0,719	0,9	0,86	1,17	0,75	0,880	0,719	1,17	24,9%
Cr	mg/kg suš.	32,9	29,2	29,8	32,3	30,4	30,9	29,2	32,9	5,8%
Cu	mg/kg suš.	214	303	276	299	245	267	214	303	16,2%
Hg	mg/kg suš.	0,857	1,08	1,43	1,37	1,62	1,27	0,857	1,62	29,1%
Ni	mg/kg suš.	17,2	20,7	18,8	17,5	19,9	18,8	17,2	20,7	9,0%
Pb	mg/kg suš.	21,5	23,8	24,7	27,8	30,9	25,7	21,5	30,9	17,7%
Zn	mg/kg suš.	715	831	825	991	1100	892	715	1100	21,0%

Tabulka 7: Přehled výsledků stanovení kovů v sušině odebraných vzorků kalu – VZOREK č.2

vzorek č.2							Průměr	minimum	maximum	RSD %
ukazatel	označení laboratoře	1	2	3	4	5				
	jednotka									
As	mg/kg suš.	3	5,8	<5	4,09	<5	4,58	3	5,8	29,7%
Cd	mg/kg suš.	0,658	0,6	0,99	0,92	0,76	0,786	0,6	0,99	24,1%
Cr	mg/kg suš.	30,1	26,1	31,5	34,2	31,2	30,6	26,1	34,2	12,8%
Cu	mg/kg suš.	226	283	278	295	258	268	226	295	12,5%
Hg	mg/kg suš.	0,969	0,97	1,46	1,32	1,49	1,24	0,969	1,49	20,4%
Ni	mg/kg suš.	19	16,9	19,8	19,9	17	18,5	16,9	19,9	7,9%
Pb	mg/kg suš.	29	23	25,5	32,9	28,8	27,8	23	32,9	17,3%
Zn	mg/kg suš.	746	822	856	995	969	878	746	995	13,8%

Výsledky stanovení prokazují velmi dobrou shodu zúčastněných laboratoří. Relativní směrodatné odchylky výsledků se pohybují v prvních desítkách procent a víceméně odpovídají nejistotám měření deklarovaných zúčastněnými laboratořemi.

Velikost směrodatných odchylek může být rovněž ovlivněna vnitřní heterogenitou testovaného souboru kalů pro zkoušené ukazatele, proto jsou v tabulce 8 rovněž uvedeny průměrné hodnoty z analýz obou vzorků.

Tabulka 8: Přehled výsledků stanovení kovů v sušině odebraných vzorků kalu – průměrné koncentrace

ukazatel	označení laboratoře jednotka	průměrné koncentrace vzorků č.1 a č.2					Průměr	minimum	maximum	SD	RSD %
		1	2	3	4	5					
As	mg/kg suš.	5,57	6,1	5	4,205	5	5,18	3	8,14	1,39	26,9%
Cd	mg/kg suš.	0,6885	0,75	0,925	1,045	0,755	0,833	0,6	1,17	0,17	20,5%
Cr	mg/kg suš.	31,5	27,7	30,7	33,3	30,8	30,8	26,1	34,2	2,24	7,3%
Cu	mg/kg suš.	220	293	277	297	252	268	214	303	30,93	11,6%
Hg	mg/kg suš.	0,913	1,025	1,445	1,345	1,555	1,257	0,857	1,62	0,26	21,1%
Ni	mg/kg suš.	18,1	18,8	19,3	18,7	18,5	18,7	16,9	20,7	1,41	7,6%
Pb	mg/kg suš.	25,3	23,4	25,1	30,4	29,9	26,8	21,5	32,9	3,67	13,7%
Zn	mg/kg suš.	731	827	841	993	1035	885	715	1100	123	13,9%

Zhodnocení homogenity testovaného souboru upraveného kalu, kvality úpravy terénního vzorku a preciznosti (opakovatelnosti) analytických stanovení

Každá vzorkovací skupina zúčastněné laboratoře odebrala 2 prosté vzorky z prakticky identických bodů vzorkovaného objektu (deponie 7,5 m³).

Posouzení homogenity kalu z hlediska rozložení kovů bylo ověřeno na základě relativní směrodatné odchylky naměřených výsledků vzorku č. 1 a č. 2. 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:

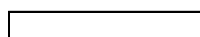
$$RSD_i = k_n R_i / \text{aritmetickým průměrem dvojice výsledků}$$

kde *i* – je označení laboratoře. Hodnota *k_n* pro *n = 2* je *k₂ = 0,8862*.

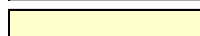
V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku 1 a vzorku 2 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře.

Tabulka 9: Hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku č. 1 a vzorku č.2 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře

Hodnocení homogenity vzorkovaného souboru, kvality úpravy terénního vzorku a preciznosti (opakovatelnosti) analytických stanovení						
ukazatel	označení laboratoře jednotka	1	2	3	4	5
		As	%	81,8%	8,7%	0,0%
Cd	%	7,9%	35,4%	12,5%	21,2%	1,2%
Cr	%	7,9%	9,9%	4,9%	5,1%	2,3%
Cu	%	4,8%	6,0%	0,6%	1,2%	4,6%
Hg	%	10,9%	9,5%	1,8%	3,3%	7,4%
Ni	%	8,8%	17,9%	4,6%	11,4%	13,9%
Pb	%	26,3%	3,0%	2,8%	14,9%	6,2%
Zn	%	3,8%	1,0%	3,3%	0,4%	11,2%



odchylka <10%



odchylka 10% až 30%



odchylka >30%

Parametr relativní směrodatné odchylky zahrnuje širokou paletu potenciálních zdrojů nejistoty stanovení výsledků, které souvisejí s vnitřní heterogenitou materiálu ve vzorkovaném objektu, s kvalitou homogenizace a zmenšování vzorku a s činností laboratoře (úprava zkušební vzorku, mineralizace a vlastní stanovení). Z těchto důvodů nelze udělat z výsledků tabulky 9 žádné konkrétní závěry, resp. identifikovat konkrétní zdroje chyb mezi dvojicemi stanovení.

Zařazení upraveného kalu podle požadavků vyhlášky č. 273/2021 Sb. pro použití na zemědělské půdě

V tabulkách 10 jsou uvedeny výsledky stanovení kovů zjištěných jednotlivými laboratořemi v laboratorních vzorcích kalů porovnané s kritérii pro použití kalů na zemědělské půdě dle přílohy č. 38 k vyhlášce č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.

Tabulka 10: Přehled výsledků stanovení enterokoků ve vzorcích kalu porovnaných s požadavky přílohy č. 38 k vyhlášce č. 273/2021 Sb.

vzorek č.1							Vyhláška 273/2021 Sb. příloha č. 38 mezní hodnoty v kalech
ukazatel	označení laboratoře jednotka	1	2	3	4	5	
As	mg/kg suš.	8,14	6,4	<5	4,32	<5	30
Cd	mg/kg suš.	0,719	0,9	0,86	1,17	0,75	5
Cr	mg/kg suš.	32,9	29,2	29,8	32,3	30,4	200
Cu	mg/kg suš.	214	303	276	299	245	500
Hg	mg/kg suš.	0,857	1,08	1,43	1,37	1,62	4
Ni	mg/kg suš.	17,2	20,7	18,8	17,5	19,9	100
Pb	mg/kg suš.	21,5	23,8	24,7	27,8	30,9	200
Zn	mg/kg suš.	715	831	825	991	1100	2500

vzorek č.2							Vyhláška 273/2021 Sb. příloha č. 38 mezní hodnoty v kalech
ukazatel	označení laboratoře jednotka	1	2	3	4	5	
As	mg/kg suš.	3	5,8	<5	4,09	<5	30
Cd	mg/kg suš.	0,658	0,6	0,99	0,92	0,76	5
Cr	mg/kg suš.	30,1	26,1	31,5	34,2	31,2	200
Cu	mg/kg suš.	226	283	278	295	258	500
Hg	mg/kg suš.	0,969	0,97	1,46	1,32	1,49	4
Ni	mg/kg suš.	19	16,9	19,8	19,9	17	100
Pb	mg/kg suš.	29	23	25,5	32,9	28,8	200
Zn	mg/kg suš.	746	822	856	995	969	2500

Ze srovnání výsledků s požadavky stanovenými v příloze č.38 k vyhlášce č.273/2021 Sb. vyplývá:

- podle výsledků všech zúčastněných laboratoří **vzorkovaný kal nevyhovuje** požadavkům pro použití na zemědělskou půdu.

Posouzení shody stanovení kovů v upraveném kalu mezi zúčastněnými laboratořemi

Pro výsledky stanovení kovů uvedené v tabulkách 6 a 7 byl pro každou zúčastněnou laboratoř a prvek stanoven aritmetický průměr stanovení, dále byl pro celý soubor výsledků (výsledky stanovení všech zúčastněných laboratoř) vypočten celkový průměr stanovení daného prvku a odhad směrodatné odchylky provedených stanovení (tabulka 8). Zprůměrováním výsledků analýz vzorků č.1 a č.2 byl redukován vliv náhodné chyby vyvolaný vnitřní heterogenitou vzorkovaného souboru v koncentracích hodnocených prvků.

Zhodnocení shody výsledků bylo provedeno pomocí parametru Z-skóre:

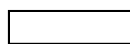

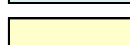
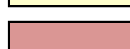
$$Z\text{-skóre}_i = (\text{průměrná koncentrace vzorků č.1 a č.2}_i - \text{průměr všech stanovení}) / \text{celková směrodatná odchylka souboru všech dat}$$

kde i – je označení laboratoře.

Přehled hodnot Z-skóre pro jednotlivá stanovení prvků uvádí tabulka 11.

Tabulka 11: Hodnoty Z-skóre pro průměrné koncentrace kovů vzorků č.1 a č.2

Z-skóre	ukazatel	označení laboratoře	průměrný vzorek				
			1	2	3	4	5
		jednotka					
	As	mg/kg suš.	0,28	0,66	-0,13	-0,70	-0,13
	Cd	mg/kg suš.	-0,85	-0,49	0,54	1,25	-0,46
	Cr	mg/kg suš.	0,33	-1,39	-0,05	1,11	0,01
	Cu	mg/kg suš.	-1,54	0,82	0,30	0,95	-0,52
	Hg	mg/kg suš.	-1,30	-0,87	0,71	0,33	1,13
	Ni	mg/kg suš.	-0,40	0,09	0,45	0,02	-0,16
	Pb	mg/kg suš.	-0,42	-0,92	-0,46	0,97	0,83
	Zn	mg/kg suš.	-1,26	-0,48	-0,36	0,88	1,22

	[z-skóre] < 1
	[z-skóre] 1-2
	[z-skóre] 2-3
	[z-skóre] > 3

Pro vyhodnocení parametru z-skóre používá Metodický list 5 (EURACHEM-ČR, 2009) následující kritéria:

$ z \leq 2$	uspokojivý
$2 < z < 3$	sporný
$ z > 3$	neuspokojivý.

Z výsledků tabulky 11 vyplývá, že hodnoty z-skóre u žádného stanovení nepřekročily hodnotu $|z| \leq 2$ u žádného stanovení všech zúčastněných laboratoř, tzn. shodu porovnání stanovení prvků v kalu lze z pohledu parametrů z-skóre považovat za **uspokojivou**.

Závěr

Praktická část doškolovacího semináře manažerů vzorkování odpadů se konala dne 19. 6. 2024 v ČOV Blansko v zařízení společnosti Vodárenská akciová společnost a.s. a byla mimo prohlídku technologie vlastního zařízení zaměřena na ověřování postupů odběru vzorků a laboratorních stanovení toxických kovů v kalech z čištění komunálních odpadních vod.

V rámci doškolovacího semináře se uskutečnilo testování 5 zúčastněných laboratoří, které prováděly odběr vzorků, jejich uchování při dopravě a před vlastním stanovením, přípravu a vlastní stanovení vybraných toxických kovů (v rozsahu přílohy č. 38 k vyhlášce č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady) ve vzorcích upraveného kalu a certifikovaném referenčním materiálu. Výsledky porovnání jsou uvedeny v předchozí části vyhodnocení.

Závěrem chceme poděkovat pracovníkům společnosti Vodárenská akciová společnost, a.s. za umožnění realizace doškolovacího semináře na jejich pracovišti, za pomoc při organizaci a zejména za vytvoření výborných pracovních podmínek v průběhu celého semináře a také všem participujícím laboratořím za účast a za jejich přínos při trvalém zvyšování kvality analytických výsledků.

Zároveň mi dovoluji se omluvit za velké zdržení vyhodnocení výsledků mezilaboratorního testu.

Zpracoval dne 13.2.2025

Petr Kohout

Příloha: Osvědčení o jakosti materiálu pro kontrolu jakosti (QCM)

Associated uncertainty:

Ucrm - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (Ucrm) corresponding to the 95% confidence interval. Ucrm is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies. The mathematical representation of the Ucrm calculation is as follows:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{homogeneity}^2 + u_{stability}^2}$$

Homogeneity assessment:

Homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared by Single Factor Analysis of Variance (ANOVA). The uncertainty due to homogeneity was derived from the ANOVA. Heterogeneity was not detected under the conditions of the ANOVA.

Stability assessment:

Significance of the stability assessment will be demonstrated if the analytical result of the study and the range of values represented by the Expanded Uncertainty do not overlap the result of the original assay and the range of its values represented by the Expanded Uncertainty. The method employed will usually be the same method used to characterize the assay value in the initial evaluation.

Certificate of analysis revision history:

Certificate version	Date	Reason for version
LRAD3961.01	13 MAR 2023	Original release date

Disclaimer: The purchaser is required to determine the suitability of this product for any particular application. Sigma-Aldrich RTC makes no warranty of any kind, express or implied, other than its products meet all quality control standards set by Sigma-Aldrich RTC. We do not guarantee that the product can be used for any particular application.

The vibrant M, Supelco, TraceCERT and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources. © 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved.

The life science business of Merck KGaA, Darmstadt, Germany operates as MilliporeSigma in the US and Canada.



The shelf life of the product was determined by historic stability of similar CRM's. The expiration date may be extended based on stock and popularity upon successful stability testing by a 17025 accredited laboratory.

Stability and shelf life after opening must be determined by the user, taking into account sampling frequency/volume and all local conditions.

SAMPLE PREPARATION

Determination of the percent moisture content of the material is required.

Report all results on a dry weight basis.

It is recommended that approximately one gram of the soil be digested for metals analysis.

SCOPE AND ACCREDITATION

This Trace Metal in Sewage Sludge Certified Reference Material (CRM) consists of a single HDPE cup, with a Teflon lined closure containing approximately 50 grams of sterile sewage sludge from domestic origins. Being a natural matrix waste sample the analyst is challenged by the same preparation problems, analytical interferences, etc. as is typical for similar matrices received by the laboratory for analysis. Rigorous analyses identified, quantified, and certified various aliphatic and aromatic banding which are listed on the enclosed Certificate of Analysis. The sample has been analyzed by a minimum of 21 independent laboratories in a round-robin to meet the requirements specified by the ISO 17034 and ISO 17025.

Metrological traceability:

Traceable to the SI and higher order standards from NIST through an unbroken chain of comparisons. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/-0.0001 g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

Measurement method:

Where applicable, the assigned value is based on a purity determination by mass balance and gravimetrically prepared value.

Intended use:

Intended for R&D and Analytical Use only. Not for drug, household or other uses.

Packaging:

40 g in amber jar

Instructions for handling and correct use:

Use on the as is basis. The internal pressure of the container may be slightly different from the atmospheric pressure at the user's location. Open slowly and carefully to avoid dispersion of the material.

Health and safety information:

All chemical reference materials should be considered potentially hazardous and should be used only by qualified laboratory personnel. Please refer to the Safety Data Sheet for detailed information about the nature of any hazard and appropriate precautions to be taken.

Accreditation:

Sigma-Aldrich RTC is accredited by the US accreditation authority ANAB as a registered reference material producer AR-1470 in accordance with ISO 17034.

Certificate issue date:

13 MAR 2023



Handwritten signature of Andy Ommen in black ink.

Andy Ommen - QC Manager

Handwritten signature of Scott Stetler in black ink.

Scott Stetler - QA Manager

Details on metrological traceability:

This standard has been gravimetrically prepared using balances that have been fully qualified and calibrated to ISO 17025 requirements. All calibrations utilize NIST traceable weights which are calibrated externally by a qualified ISO 17025 accredited calibration laboratory to NIST standards. Qualification of each balance includes the assignment of a minimum weighing by a qualified and ISO 17025 accredited calibration vendor taking into consideration the balance and installed environmental conditions to ensure compliance with USP tolerances of NMT 0.10% relative error. Fill volume to predetermined specifications is gravimetrically verified throughout the dispensing process using qualified and calibrated balances. Further traceability to a corresponding Primary Standard may be achieved through a direct comparison assay. Where a Primary Standard is available, the assay value will be included in the specified section of the COA.

Informational Values:

Analyte	Units	Suggested Acceptance Windows	Standard Deviation
Aluminum, Al	mg/Kg	10831 to 27698	2811
Ammonia as N	mg/Kg	3535 to 6565	505
Antimony, Sb	mg/Kg	71.3 to 129	9.55
Arsenic, As	mg/Kg	200 to 372	28.6
Barium, Ba	mg/Kg	626 to 1162	89.4
Beryllium, Be	mg/Kg	32.9 to 54.8	3.66
Boron, B	mg/Kg	431 to 800	61.5
Cadmium, Cd	mg/Kg	46.1 to 76.9	5.12
Calcium, Ca	mg/Kg	35622 to 66154	5089
Chromium, Cr (total)	mg/Kg	42.9 to 212	28.3
Cobalt, Co	mg/Kg	54.8 to 91.3	6.09
Copper, Cu	mg/Kg	437 to 728	48.5
Iron, Fe	mg/Kg	22919 to 42563	3274
Kjeldahl nitrogen, total (TKN)	Wt%	2.50 to 6.58	0.680
Lead, Pb	mg/Kg	94.7 to 169	12.3
Lithium, Li	mg/Kg	47.3 to 125	12.9
Magnesium, Mg	mg/Kg	10763 to 19988	1538
Manganese, Mn	mg/Kg	805 to 1234	71.5
Mercury, Hg	mg/Kg	4.20 to 9.80	0.933
Molybdenum, Mo	mg/Kg	76.4 to 140	10.7
Nickel, Ni	mg/Kg	84.2 to 156	12.0
pH	Units	6.24 to 7.84	0.267
Phosphorus as P, total	Wt%	1.18 to 3.12	0.320
Potassium, K	mg/Kg	3892 to 7228	556
Selenium, Se	mg/Kg	127 to 245	19.7
Silver, Ag	mg/Kg	22.0 to 42.3	3.39
Thallium, Tl	mg/Kg	22.1 to 59.8	6.28
Tin, Sn	mg/Kg	5.80 to 290	47.3
Total Solids (TS)	Wt%	50.6 to 133	13.8
Vanadium, V	mg/Kg	67.3 to 132	10.8
Volatile Solids, Total	Wt%	33.1 to 87.1	9.00
Zinc, Zn	mg/Kg	742 to 1380	106

Additional Information:

DESCRIPTION

A total sample size of 50 g is provided.
 The sample has been chemically and heat sterilized.
 The sample has been sized to 100 mesh.
 Recommended storage condition is 4°C.
 This reference material is suitable for digestion methods USEPA 3050B, 3051, and Aqua Regia digestions.

STORAGE

The sample should be stored at 4°C. It has been determined to be stable for the duration of the expiration date.
 After sub-sampling replace cap securely and store remaining sample at 4°C.

pH	Units	7.04 ± 0.20
Phosphorus as P, total	Wt%	2.15 ± 0.15
Potassium, K	mg/Kg	5560 ± 543
Selenium, Se	mg/Kg	186 ± 8
Silver, Ag	mg/Kg	32.2 ± 1.5
Thallium, Tl	mg/Kg	40.9 ± 1.0
Tin, Sn	mg/Kg	148 ± 21
Total Solids (TS)	Wt%	92.0 ± 1.5
Vanadium, V	mg/Kg	99.8 ± 2.3
Volatile Solids, Total	Wt%	60.1 ± 0.7
Zinc, Zn	mg/Kg	1060 ± 15

Certificate of Analysis - Certified Reference Material

Trace Metals - Sewage Sludge 3

Product no.: CRM031-40G
Lot no.: LRAD3961
Expiry Date: January 2026
Manufacturing Date: January 2023
Storage: REFRIGERATE
Solvent/Matrix: SEWAGE SLUDGE
Certificate version: LRAD3961.01 (Note: Certificates may be updated due to the availability of new data. Check our website at: www.sigma-aldrich.com for the most current version.)

Certified Values:

Analyte	Units	Certified Value
Aluminum, Al	mg/Kg	19265 ± 841
Ammonia as N	mg/Kg	5050 ± 703
Antimony, Sb	mg/Kg	100 ± 2
Arsenic, As	mg/Kg	286 ± 5
Barium, Ba	mg/Kg	894 ± 33
Beryllium, Be	mg/Kg	43.9 ± 1.8
Boron, B	mg/Kg	615 ± 40
Cadmium, Cd	mg/Kg	61.5 ± 0.4
Calcium, Ca	mg/Kg	50888 ± 1943
Chromium, Cr (total)	mg/Kg	128 ± 2
Cobalt, Co	mg/Kg	73.1 ± 1.2
Copper, Cu	mg/Kg	582 ± 8
Iron, Fe	mg/Kg	32741 ± 734
Kjeldahl nitrogen, total (TKN)	Wt%	4.54 ± 0.60
Lead, Pb	mg/Kg	132 ± 2
Lithium, Li	mg/Kg	86.1 ± 1.6
Magnesium, Mg	mg/Kg	15375 ± 896
Manganese, Mn	mg/Kg	1020 ± 7
Mercury, Hg	mg/Kg	7.00 ± 1.40
Molybdenum, Mo	mg/Kg	108 ± 4
Nickel, Ni	mg/Kg	120 ± 1

