

EDITOR: David Milde

# KVALIMETRIE

## 26. Nejistota měření a vzorkování

Technické zprávy Nordtest



**Eurachem-ČR**

Řada příruček pro laboratoře

První část:

**Příručka pro výpočet nejistoty měření v environmentálních laboratořích**

Přeloženo z: Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, 4<sup>th</sup> edition in English, NORDTEST, November 2017.

Překlad: David Milde, Zbyněk Plzák

Druhá část:

**Nejistota vzorkování. Příručka Nordtestu pro zajištění kvality vzorkování a odhad nejistoty vzorkování při jeho plánování**

Přeloženo z: Uncertainty from Sampling– A NORDTEST Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation, 2<sup>nd</sup> edition in English, NORDTEST, June 2020. ISBN 978-91-89167-31-5.

Překlad: David Milde, Zbyněk Plzák a Jan Vilímec

Editor: David Milde

Poděkování za finanční podporu patří MŠMT v rámci projektu LTV 20008 a ÚNMZ v rámci projektu PRM 2020 VII/6/21.

Vydal Eurachem-ČR, z.s., Pasteurova 3544/1, 400 01 Ústí nad Labem, jako 26. publikaci v řadě příruček pro laboratoře KVALIMETRIE.

První vydání, Ústí nad Labem 2021

Copyright © Eurachem-ČR 2021

Copyright © 2020 a 2017, NORDTEST TR 537 a NORDTEST TR 604 patří Nordtest

**ISBN 978-80-86322-15-5**

---

# **KVALIMETRIE**

**26**

**1. část**

**Příručka pro výpočet nejistoty měření v  
environmentálních laboratořích**

Technická zpráva NORDTEST 537

---

# Příručka

## pro

### výpočet nejistoty měření

## v environmentálních laboratořích

4. vydání, listopad 2017

**Autoři:**

Bertil Magnusson, Trollboken AB, Švédsko  
Teemu Näykki, SYKE, Finsko  
Håvard Hovind, Norsko  
Mikael Krysell, Švédská agentura pro námořní a vodní  
hospodářství  
Eskil Sahlin, RISE, Švédsko

**Cenné komentáře k obsahu poskytli:**

Rolf Flykt, Švédsko  
Irma Mäkinen, Finsko  
Ulla O. Lund, Dánsko  
Steve Ellison, Velká Británie  
Ivo Leito, Estonsko

**Kresby:**

Petter Wang, Norsko

**Adresa pro stažení:**

[www.nordtest.info](http://www.nordtest.info)

**Doporučená citace**

Tento dokument by měl být citován \* jako „B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Příručka pro výpočet nejistoty měření v environmentálních laboratořích, Nordtest Report TR 537 (4. vydání) 2017. Dostupné z [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info) .

*\*v závislosti na požadavcích časopisu*

## PŘEDMLUVA

Přístup k odhadu nejistoty měření pro rutinní analýzy s využitím údajů z řízení kvality a validačních údajů je v současnosti dobře zavedený. Příručka Nordtest TR537, popisující tento přístup, je k dispozici v několika jazycích na [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info). Poprvé byla vydána v roce 2003, toto 4. vydání je založeno na zkušenostech získaných mnoha laboratořemi používajícími tento přístup k odhadu nejistoty měření. Verze z roku 2017 obsahuje následující hlavní změny:

- Nejistota v celém rozsahu měření – byla přidána samostatná část o odhadu nejistoty měření v celém rozsahu měření, a to buď v absolutních jednotkách, nebo v relativních jednotkách, což je jedna z hlavních obtíží při uplatňování tohoto přístupu.
- Odhad směrodatné odchylky z duplikátů – použití sdružené směrodatné odchylky místo faktoru aplikovaného na průměrné rozpětí.
- Jasněji je zdůrazněno použití mezi regulačního diagramu pro složku vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti  $u(R_w)$
- Harmonizace s ISO 11352 *Kvalita vod – Odhad nejistoty měření na základě údajů z validace a řízení kvality*<sup>1</sup>. Terminologie byla harmonizována s normou ISO, která tento přístup aplikuje na nejistotu měření.

Můžeme také doporučit následující zdroje (viz oddíl 0), které uživatelům pomohou uvedený přístup použít k odhadu nejistoty:

- Software MUKit – volně dostupný software uplatňující tento přístup k odhadu nejistoty. Příklad výstupu z MUKit je uveden v příloze 9.
- Online kurz – je uveden odkaz na kurz z University of Tartu, který podrobně představuje tento přístup k odhadu nejistoty.

---

<sup>1</sup> V případě českého překladu harmonizace s ČSN ISO 11352: 2018

## Obsah

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1    | DEFINICE, ZKRATKY A SYMBOLY .....                                | 7  |
| 2    | ÚVOD.....  | 9  |
| 2.1  | PŘEDMĚT A OBLAST POUŽITÍ.....                                    | 9  |
| 2.3  | ŽEBŘÍK CHYB .....  | 11 |
| 2.4  | O NEJISTOTĚ MĚŘENÍ.....  | 12 |
| 2.5  | EXTERNÍ ZDROJE .....   | 13 |
| 3    | VÝPOČET ROZŠÍŘENÉ NEJISTOTY $U$ – PŘEHLED.....                   | 14 |
| 3.1  | POTŘEBY ZÁKAZNÍKA .....  | 15 |
| 3.2  | VÝVOJOVÉ SCHÉMA PRO VÝPOČTY NEJISTOTY .....                      | 15 |
| 3.3  | SOUHRNNÁ TABULKA PRO VÝPOČTY NEJISTOTY .....                     | 17 |
| 4    | NEJISTOTA V ROZSAHU MĚŘENÍ.....                                  | 18 |
| 4.1  | VZTAH MEZI NEJISTOTOU MĚŘENÍ A KONCENTRACÍ .....                 | 18 |
| 4.2  | POUŽITÍ OPAKOVANÝCH VÝSLEDKŮ K ROZDĚLENÍ ROZSAHU MĚŘENÍ .....    | 19 |
| 4.3  | VÝPOČET NEJISTOTY PŘES ROZSAH MĚŘENÍ .....                       | 20 |
| 5    | VNITROLABORATORNÍ REPRODUKOVATELNOST – $U(RW)$ .....             | 21 |
| 5.1  | POŽADAVKY ZÁKAZNÍKA .....  | 21 |
| 5.2  | KONTROLNÍ VZOREK POKRÝVAJÍCÍ CELÝ ANALYTICKÝ PROCES .....        | 21 |
| 5.3  | KONTROLNÍ VZORKY A OPAKOVANÁ MĚŘENÍ BĚŽNÉHO VZORKU .....         | 22 |
| 6    | VYCHÝLENÍ METODY A LABORATOŘE – $U(VYCHÝLENÍ)$ .....             | 25 |
| 6.1  | CERTIFIKOVANÝ REFERENČNÍ MATERIÁL .....                          | 25 |
| 6.2  | ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI .....                                      | 27 |
| 6.3  | VÝTĚŽNOST .....  | 28 |
| 7    | REPRODUKOVATELNOST MEZI LABORATOŘEMI – $S_R$ .....               | 29 |
| 7.1  | DATA UVEDENÁ VE STANDARDNÍ METODĚ .....                          | 29 |
| 7.2  | DATA ZE ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI .....                              | 30 |
| 8    | PŘÍKLADY .....   | 31 |
| 8.1  | AMONIAK VE VODĚ .....  | 31 |
| 8.2  | BSK V ODPADNÍCH VODÁCH.....                                      | 31 |
| 8.3  | PCB V SEDIMENTU .....  | 35 |
| 9    | UVÁDĚNÍ NEJISTOTY .....  | 38 |
| 10   | LITERATURA .....   | 40 |
| 11   | PŘÍLOHY .....  | 42 |
| 11.1 | PŘÍLOHA 1: PRÁZDNÉ VÝVOJOVÉ SCHÉMA PRO VÝPOČTY .....             | 42 |
| 11.2 | PŘÍLOHA 2: PRÁZDNÁ SOUHRNNÁ TABULKA .....                        | 43 |
| 11.3 | PŘÍLOHA 3: CHYBOVÝ MODEL POUŽITÝ V TĚTO PŘÍRUČCE .....           | 44 |
| 11.4 | PŘÍLOHA 4: NEJISTOTA VYCHÝLENÍ PRO $NH_4-N$ V ODDÍLU 3.2 .....   | 45 |
| 11.5 | PŘÍLOHA 5: VÝCHOZÍ DATA PRO $NH_4-N$ – DUPLIKÁTY .....           | 46 |
| 11.6 | PŘÍLOHA 6: VÝCHOZÍ DATA PRO ROZPUŠTĚNÝ KYSLÍK V ODDÍLE 5.3 ..... | 47 |
| 11.7 | PŘÍLOHA 7: VÝCHOZÍ DATA PRO BSK V ODDÍLE 8.2 .....               | 48 |
| 11.8 | PŘÍLOHA 8: ŠABLONA PRO VYHODNOCENÍ NEJISTOTY .....               | 49 |
| 11.9 | PŘÍLOHA 9: VÝPOČTY NEJISTOTY POMOCÍ MUKIT .....                  | 54 |

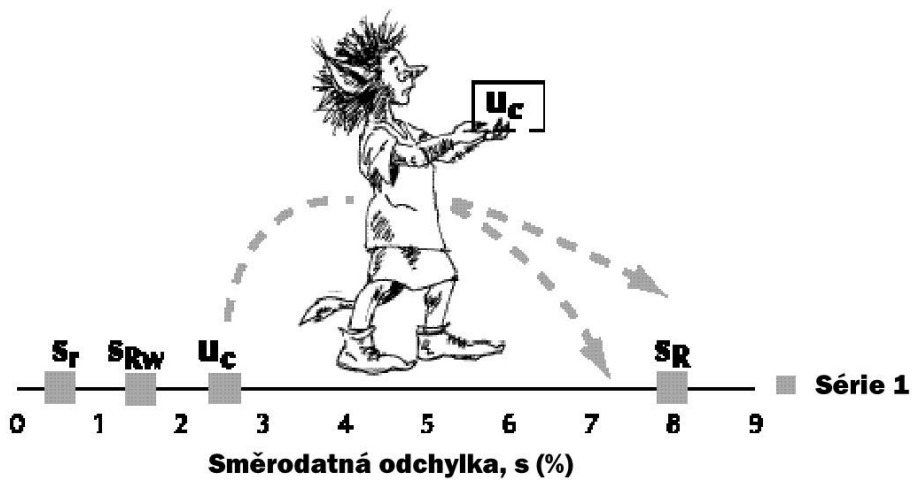
# 1 Definice, zkratky a symboly

Hlavními zdroji pro 4. vydání jsou 3. vydání této příručky, VIM [10] a ISO 11352 *Kvalita vody – Odhad nejistoty měření na základě údajů z validace a řízení kvality* [5].

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| <i>Vychýlení (bias)</i>        | Hodnota odhadu systematické chyby měření [10].<br>Rozdíl mezi střední naměřenou hodnotou z velké řady výsledků zkoušek a přijatou referenční hodnotou (certifikovaná nebo přiřazená hodnota). Míra pravdivosti [10] se obvykle vyjadřuje termínem vychýlení (bias).  |
| <i>CRM</i>                     | Certifikovaný referenční materiál  |
| <i>PT</i>                      | Hodnocení výkonu účastníků podle předem stanovených kritérií pomocí mezilaboratorních porovnání, nazývaných také externí hodnocení kvality   |
| <i>Symboly</i>                 |  |
| <i>RMS<sub>vychýlení</sub></i> | Odmocnina jednotlivých hodnot vychýlení [5] ( $b_{RMS}$ v odkazu [5])<br>$\sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$  |
| <i>s</i>                       | Odhad směrodatné odchylky základního souboru $\sigma$ z omezeného počtu ( $n$ ) pozorování ( $x_i$ )   |
| <i>s<sub>r</sub></i>           | Směrodatná odchylka za podmínek opakovatelnosti<br><b>Podmínky opakovatelnosti</b><br>podmínky pozorování, kdy jsou výsledky nezávislé zkoušky / měření získány stejnou metodou na stejných položkách zkoušky/měření na stejném zkušebním nebo měřicím zařízení stejným operátorem s použitím stejného vybavení v krátkých časových intervalech [5]  |
| <i>s<sub>Rw</sub></i>          | Směrodatná odchylka za podmínek vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti<br><b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost</b><br>mezilehlá preciznost měření, kde jsou zahrnuty změny pouze v jedné laboratoři [5]<br>Komentář: $s_{Rw}$ , mezilehlá míra mezi $s_r$ a $s_R$ . Alternativní název je <i>mezilehlá preciznost</i> [5]. Hodnotu $s_{Rw}$ lze odhadnout z kontrolního vzorku za určité časové období, nejlépe alespoň jeden rok. |
| <i>s<sub>R</sub></i>           | Směrodatná odchylka za podmínek reprodukovatelnosti<br><b>Podmínky reprodukovatelnosti</b><br>podmínky pozorování, kdy jsou výsledky nezávislé zkoušky/měření získány stejnou metodou na stejných položkách zkoušky/měření na různém zkušebním nebo měřicím zařízení různými operátory s použitím různého vybavení [5]   |
| $\bar{x}$                      | Průměr   |
| <i>u(vychýlení)</i>            | Složka nejistoty spojená s (možným) vychýlením metody a laboratoře [5] ( $u_b$ v odkazu [5])   |
| <i>u(Cref)</i>                 | složka standardní nejistoty pro certifikovanou nebo přiřazenou hodnotu – průměrná hodnota jednotlivých nejistot, $u(Cref_i)$ [5] ( $\bar{u}_{Cref}$ v odkazu [5]).   |

|          |  |
|----------|--|
| $u(R_w)$ | složka standardní nejistoty pro vnitrolaboratorní reprodukovatelnost [5] |
| $u(x)$   | Standardní nejistota   |
| $u_c$    | Kombinovaná standardní nejistota   |
| $U$      | Rozšířená nejistota, obvykle blízká 95% konfidenčnímu intervalu          |

**Opakovatelnost,  $s_r$**   
**Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost,  $SR_w$**   
**Kombinovaná standardní nejistota,  $u_c$**   
**Reprodukovatelnost mezi laboratořemi,  $SR$**





## 2 Úvod

### 2.1 Předmět a oblast použití

Tato příručka je určena pro laboratoře pro testování životního prostředí v severských zemích. Jejím účelem je poskytnout podporu těm, kteří implementují pojem nejistoty měření podle zásad v GUM [1] pro rutinní měření. Přístup je však velmi obecný a měl by být použitelný ve většině analytických laboratořích. Cílem je poskytnout praktický, srozumitelný a společný přístup k výpočtu nejistoty měření.

Tento přístup je založen hlavně na již existujících údajích z řízení kvality a validace podle evropského pokynu pro akreditaci [2], Technické zprávy Eurolab [3] a ČSN ISO 21748 [4]. Tento přístup je rovněž podrobně uveden v ČSN ISO 11352 [5] a je v souladu s požadavky ČSN EN ISO/IEC 17025 [6]. Společnost Nordtest finančně podpořila tento projekt s cílem podpořit a zlepšit harmonizaci mezi severskými laboratořemi.

Uvedeny a vysvětleny jsou praktické příklady převzaté přímo z každodenního života environmentálních laboratořích. Přístup uvedený v této příručce je podrobně představen pro stanovení akrylamidu v přesnídávkách za pomoci LC-MS v online kurzu „Odhad nejistoty měření v chemické analýze“ z University of Tartu<sup>2</sup>.

Příručka zahrnuje všechny kroky v analytickém řetězci od dodání zkušební vzorku do laboratoře až po hlášení analytického výsledku. Je důležité si uvědomit, že zde nejsou zahrnuty důležité části celkové nejistoty měření, např. z odběru vzorků, přepravy vzorků a možné hrubé chyby během ukládání / načítání dat. Pokud jde o nejistotu vzorkování, existuje příručka Nordtest, *Nejistota vzorkování* [20].

Přestože předložená doporučení tvoří platný přístup k vyhodnocení nejistoty měření pro mnoho účelů, lze použít i jiné vhodné přístupy. Užitečné jsou zejména Technická zpráva Eurolab [3] a Pokyn Eurachem/CITAC [7], kde je uvedeno několik různých přístupů s podrobnými příklady a je plně popsán pojem nejistota měření.

K dodržení zde uvedených výpočtů jsou nutné základní znalosti terminologie [10], používání řízení kvality a statistiky [9]. Aby čtenář mohl sledovat výpočty, jsou v přílohách uvedena výchozí data.

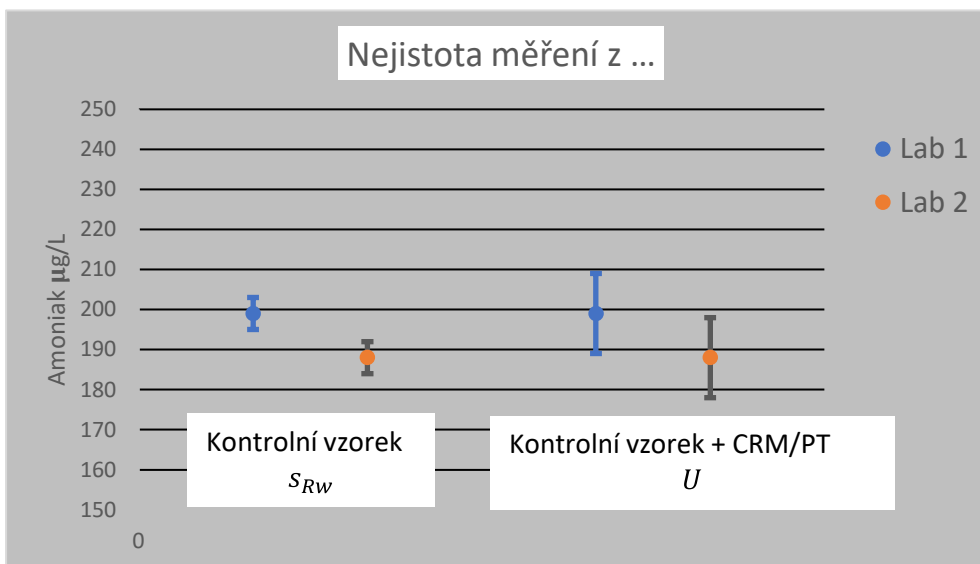
---

<sup>2</sup> Prezentace jsou pod záhlavím 10. *Přístup validace v jedné laboratoři*, <https://sisu.ut.ee/measurement>, staženo 2017.

## 2.2 Komentář pro uživatele dat

Dříve laboratoře uváděly vnitrolaboratorní reprodukovatelnost  $s_{RW}$ , vypočtenou z údajů převzatých z vnitřního řízení kvality pokrývajícího celý analytický proces. Rozšířená nejistota měření  $U$ , s přihlédnutím k variabilitě vychýlení metod a laboratoří a při použití koeficientu rozšíření 2, může poskytnout hodnoty, které mohou být 2krát až 5krát vyšší. To však neodráží změnu výkonu laboratoře, jen mnohem lepší odhad skutečného rozptylu *mezi* laboratořemi.

Na obrázku 1 jsou výsledky amoniakálního dusíku  $NH_4-N$  ze dvou laboratoří v dobré shodě – rozdíl je asi 5 %. Lze to vidět v pravé části grafu, kde je uvedena nejistota měření, s použitím koeficientu rozšíření 2, ale ne v levé části, kde je uvedena  $s_{RW}$  z vnitřního řízení kvality.



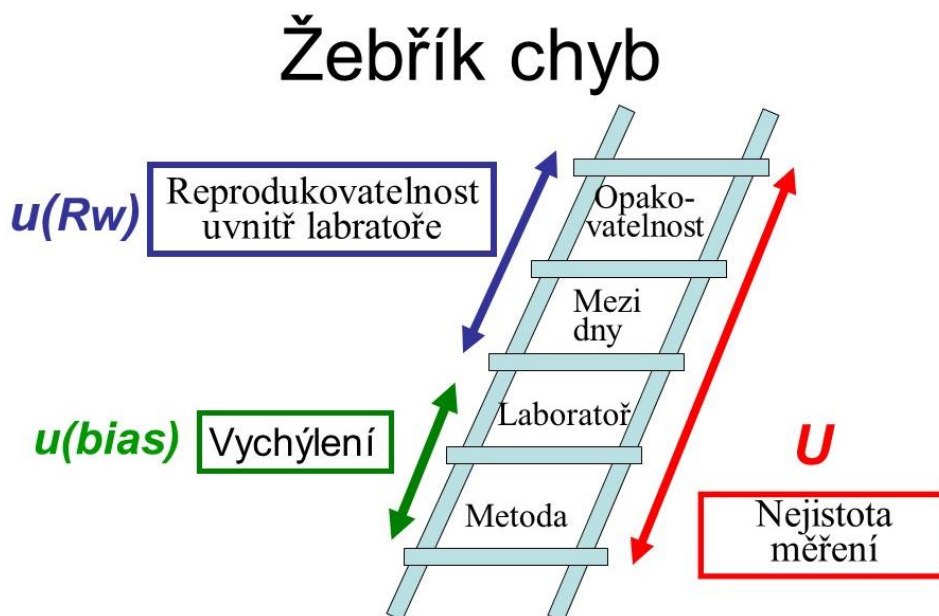
Obrázek 1. Srovnání výsledků  $NH_4-N$  ze dvou laboratoří, Lab 1 = 199  $\mu g l^{-1}$  a Lab 2 = 188  $\mu g l^{-1}$ . Vlevo jsou chybové úsečky počítány z vnitřního řízení,  $\pm s_{RW}$ , a vpravo chybové úsečky představují rozšířenou nejistotu měření,  $\pm U$ .

Pozn. PT (proficiency testing) – zkoušení způsobilosti

## 2.3 Žebřík chyb

Jak je popsáno v dokumentu Nordtest TR 569 [9], zdroje chyb ovlivňujících možnou odchylku od referenční hodnoty pro analytický výsledek lze popsat pomocí žebříčku uvedeného na obrázku 2.

Pro individuální stanovení ve zkušebním vzorku v určité matici jsou následující čtyři různé příčky v žebříčku: 1) metoda jako taková, 2) metoda, jak se používá v laboratoři, 3) mezi denní rozptyl v laboratoři, 4) variabilita rozptyl v analytickém měření – opakovatelnost.



Obrázek 2. Žebřík chyb v měření

*Příčka 1 – vychýlení metody – systematická chyba v důsledku použité metody*

*Příčka 2 – vychýlení laboratoře – systematická chyba (pro jednotlivou laboratoř)*

*Příčka 3 – rozptyl mezi dny – náhodná chyba vyskytující se mezi opakovanými stanoveními prováděnými různé dny v laboratoři po dlouhou dobu*

*Příčka 4 – opakovatelnost – náhodná chyba vyskytující se mezi opakovanými stanoveními provedenými v krátkém časovém období; nehomogenita je součástí opakovatelnosti*

Každá z těchto příček na žebříku zvyšuje nejistotu. Nejistota měření se obvykle skládá ze všech čtyř příček (kroků). Tato příručka ukazuje, jak se pro odhad  $u(\text{vychýlení})$  používají certifikované referenční materiály (nebo uměle připravené vzorky), zkoušení způsobilosti či testy výtěžnosti (kroky 1 a 2).

Složka nejistoty pro vnitrolaboratorní reprodukovatelnost  $u(Rw)$  sestává z kroků 3 a 4. Hodnotu  $u(Rw)$  lze odhadnout pomocí opakovaných měření kontrolního vzorku po dlouhou dobu za předpokladu, že kontrolní vzorek má podobnou matici a koncentraci jako testované vzorky a prochází celým analytickým procesem. Opakovatelnost lze odhadnout samostatně pomocí opakovaných měření (replikátů) rutinních vzorků analyzovaných ve stejné analytické sérii.

## 2.4 O nejistotě měření

### Co je nejistota měření?

- Číslo za  $\pm$ .
- Všechna měření jsou ovlivněna určitou chybou. Nejistota měření nám říká, jak by mohla chyba měření být veliká. Nejistota měření je proto důležitou součástí uváděného výsledku.
- Definice: Nejistota měření je „nezáporný parametr charakterizující rozptýlení hodnot veličiny přiřazených k měřené veličině na základě použité informace“ [10].

### Kdo potřebuje nejistotu měření?

- Uživatel dat/zákazník ji potřebuje spolu s výsledkem, aby se mohl správně rozhodnout. Nejistota výsledku je důležitá, např. při hodnocení přípustných (zákonných) limitů.
- Laboratoř k ověření vlastní kvality měření.

### Proč by laboratoř měla udávat nejistotu měření?

- Jak je vysvětleno výše, uživatel dat/zákazník ji potřebuje, aby mohl správně rozhodovat.
- Odhad nejistoty měření je vyžadován v ČSN EN ISO/IEC 17025 [6].

### Jak se získá nejistota měření?

- Základem pro vyhodnocení je měření a statistický přístup, kde jsou odhadovány různé zdroje nejistoty a sloučeny do jedné hodnoty.
- „Základem pro odhad nejistoty měření jsou stávající znalosti (od laboratoří by neměl být vyžadován žádný speciální vědecký výzkum). Měla by být použita stávající experimentální data (regulační diagramy, validace, mezilaboratorní porovnání zkoušení, CRM atd.)“ [2].
- Pokyny jsou uvedeny v dokumentu GUM [1], dále rozvinuté např. v Pokynech EA [2], Pokynů Eurachem/CITAC [7], v Technické zprávě Eurolab [3] a v ČSN ISO 21748 [4].

### Jak je výsledek s nejistotou měření vyjádřen?

- Nejistota měření by měla být normálně vyjádřena jako  $U$ , rozšířená nejistota měření, se stanovenou úrovní spolehlivosti a koeficientem rozšíření,  $k$ . Ve většině případů  $k = 2$ , což poskytuje úroveň spolehlivosti přibližně 95 %.
- Nejistota měření je normálně vyjádřena jednou číslicí, maximálně 2 číslicemi. V mnoha případech je nejistota zaokrouhlena nahoru, např. 6,40 % je zaokrouhlena na 7 %, ale měl by zvítězit zdravý rozum, takže 6,05 % je zaokrouhlena dolů na 6 % – viz oddíl GUM 7.2.2 [1]
- Často je užitečné uvést, jak byla nejistota měření získána. Příklad, kde  $\pm 7$  % je nejistota měření:

*Koncentrace amoniakálního dusíku ( $NH_4-N$ ) =  $148 \pm 10 \mu g l^{-1}$ . Nejistota měření,  $10 \mu g l^{-1}$  (95% konfidenční úroveň, koeficient rozšíření  $k = 2$ ) se odhaduje z vnitřního řízení a ze zkoušení způsobilosti.*

### Jak by měla být nejistota měření použita?

- Lze ji použít jako na obrázku 1 k rozhodnutí, zda existuje rozdíl mezi výsledky z různých laboratoří.
- Je nutná při porovnávání výsledků s přípustnými limity, např. specifikacemi nebo přípustnými (zákonnými) limity, a při použití údajů pro klasifikaci ekologického nebo chemického stavu, jak to vyžadují různé směrnice EU.

## 2.5 Externí zdroje

### Software

MUkit (Sada pro měření nejistoty) je softwarová aplikace pro měření nejistoty měření, jejíž výpočet vychází hlavně z této příručky Nordtest TR537. Jedná se o uživatelsky přívětivý nástroj, kdy laboratoř může pro odhad nejistoty využít výsledky vzorků řízení kvality a data z validace. Software MUkit je k dispozici ke stažení zdarma na webových stránkách Envical SYKE. Příklad výstupu z MUkit je uveden v příloze 9.

<http://www.syke.fi/envical/en>

### On-line kurz

Univerzita v Tartu poskytuje online kurz *Odhad nejistoty měření v chemické analýze*. Jedná se o úvodní kurz na odhad nejistoty měření v chemické analýze. Kurz vysvětluje hlavní pojmy a poskytuje matematický aparát pro odhad nejistoty měření a řadu praktických příkladů. Kurz obsahuje přednášky, praktická cvičení a řadu testů pro samotestování.

<https://sisu.ut.ee/measurement>

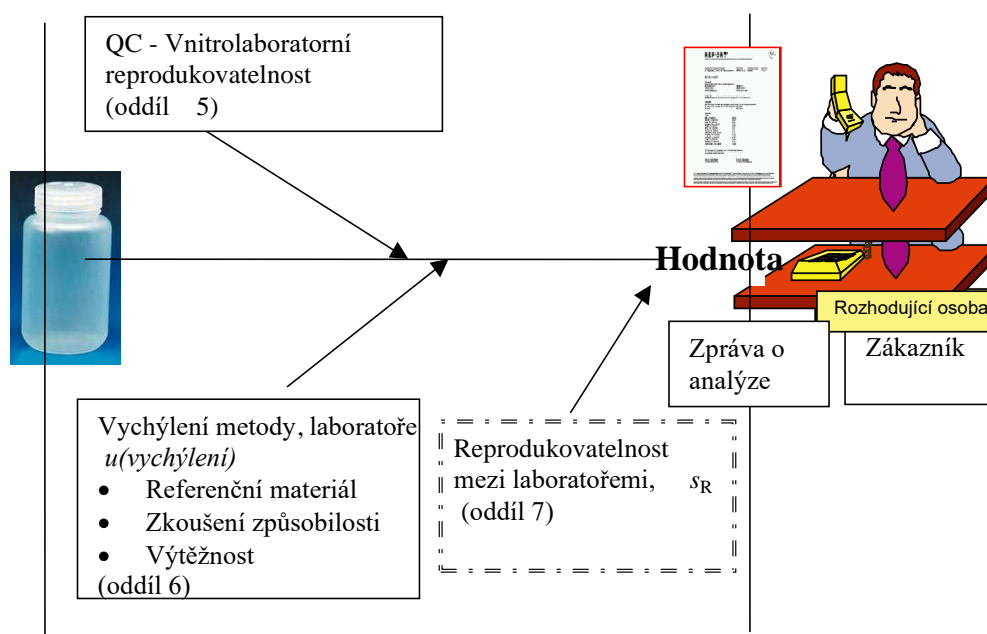


### 3 Výpočet rozšířené nejistoty $U$ – přehled

Pro prezentaci různých příspěvků k celkové nejistotě měření se běžně používá tzv. diagram rybí kosti (nebo příčiny a následku). Navrhujeme model (obrázek 3), kde je buď vnitrolaboratorní reprodukovatelnost kombinována s odhadem vychýlení metody a laboratoře, (chybový model v příloze 3), nebo je přímo použita reprodukovatelnost  $s_R$  podle ISO 21748 [4]. Alternativním způsobem je konstrukce podrobného diagramu rybí kosti a výpočet/odhad příspěvků jednotlivých nejistot. Tento přístup modelování se může ukázat jako velmi užitečný při studiu nebo kvantifikaci jednotlivých složek nejistoty. Ukázalo se však, že v mnoha případech tento přístup podhodnocuje nejistotu měření [11], částečně proto, že je těžké zahrnout všechny možné příspěvky nejistoty do přístupu modelování. Použitím experimentálně stanovených dat z řízení kvality (QC) a validace metody existuje zvýšená možnost, že do výpočtů budou zahrnuty všechny komponenty nejistoty.

#### Model nejistoty měření – diagram rybí kosti

Pokrývá analytický proces od převzetí vzorku po zprávu



Obrázek 3. Model nejistoty měření (diagram rybí kosti), kde je směrodatná odchylka vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti kombinována s odhady vychýlení metody a laboratoře. Alternativně lze podle ISO 21748 [4] kombinovanou standardní nejistotu,  $u_c$ , přímo odhadnout z reprodukovatelnosti mezi laboratořemi,  $s_R$ .

### 3.1 Potřeby zákazníka

Zákazníci nebo uživatelé dat nejsou v mnoha případech zvyklí specifikovat požadavky na kvalitu dat, proto je často nutné tyto požadavky nastavit v dialogu. Pokyny, jak nastavit potřebnou nejistotu – cílovou nejistotu – najdete v Pokynů Eurachem *Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement* [21].

V případech, kdy nebyly stanoveny žádné požadavky, může být pomůckou to, že předběžná rozšířená nejistota  $U$  je přibližně rovná dvojnásobku reprodukovatelnosti  $s_R$ , kterou lze často získat ze zkoušení způsobilosti nebo ze standardní metody.

### 3.2 Vývojové schéma pro výpočty nejistoty

Vývojové schéma uvedené v této části tvoří základ pro metodu popsanou v příručce. Vývojové schéma zahrnuje 6 definovaných kroků. Následující příklad se stanovením  $\text{NH}_4\text{-N}$  v různých typech vod (jako jsou podzemní, pitné, povrchové a odpadní vody) pomocí automatické fotometrické metody [12] ukazuje postup výpočtu nejistoty měření pomocí vývojového schématu. Vysvětlení kroků a jejich součástí bude následovat v dalších kapitolách. Pro každý krok může existovat jedna nebo několik možností, jak najít požadované informace.

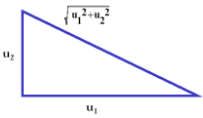
#### **Podklady pro $\text{NH}_4\text{-N}$ příklad – automatická fotometrická metoda:**

*Standardní nejistota vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti,  $u(R_w)$*  – pro vnitřní řízení kvality se použije syntetický kontrolní vzorek na úrovni  $200 \mu\text{g l}^{-1}$ . Používají se cílové kontrolní meze [9]. Tyto meze jsou širší, než kdyby byly meze založeny na skutečné  $s_{Rw}$  získané v laboratoři. POZNÁMKA – hodnota  $u(R_w)$  je založena na kontrolních mezích, nikoli na skutečné  $s_{Rw}$ .

*Standardní nejistota vychýlení metody a laboratoře,  $u(\text{vychýlení})$*  – laboratoř se nedávno účastnila 6 programů zkoušení způsobilosti v koncentračním rozmezí  $70$  až  $270 \mu\text{g l}^{-1}$ . Všechny výsledky byly o něco vyšší než vztažná hodnota. V průměru byla odchylka  $+2,2\%$ . Toto vychýlení je laboratoři považováno za malé a není korigováno v analytických výsledcích, ale je zpracováváno jako složka přispívající k nejistotě. Výchozí data jsou uvedena v dodatku 4.

*Absolutní nebo relativní nejistota* – v rozsahu metody ČSN ISO 11732 [12]: je uvedeno, že metoda je vhodná pro amoniakální dusík v různých typech vod o hmotnostní koncentraci od  $0,1$  do  $10 \text{ mg l}^{-1}$  v neředěných vzorcích. Vhodnou volbou v tomto případě je relativní nejistota, protože počáteční bod rozsahu je dostatečně nad odhadovanou LOQ  $3 \mu\text{g l}^{-1}$  – viz další oddíl 4, kde je popsána problematika absolutní nebo relativní nejistoty.

U této metody pro  $\text{NH}_4\text{-N}$  jsou hlavními zdroji nejistoty kontaminace a variabilita při manipulaci se vzorky. Tyto zdroje nejistoty budou zahrnuty do výpočtů níže, protože používáme experimentální data. Výstup z níže uvedených výpočtů pomocí softwaru MUKIT [13] je uveden v příloze 9.

| <b>Krok</b> | <b>Provedená akce</b>  | <b>Amoniakální NH<sub>4</sub>-N podle ČSN ISO 11732</b>  |
|-------------|--|--|
| <b>1</b>    | <b>Určení měřené veličiny, rozsah a cílové U. Rozhodnutí o výpočtech rel./abs. nejistoty.</b>  | Koncentrace NH <sub>4</sub> -N > 100 µg l <sup>-1</sup> .<br>Cílová nejistota ± 15 %.<br>Vypočítá se relativní nejistota.  |
| <b>2</b>    | <b>Výpočet u(R<sub>w</sub>) comp. A: kontrolní vzorek B: možné kroky nezahrnuté v kontrolním vzorku</b>  | A: Kontrolní vzorek 200 µg l <sup>-1</sup> . Kontrolní meze (2 s) jsou nastaveny na ± 6,68 µg l <sup>-1</sup> nebo 3,34 % relativně.<br>B: Kontrolní vzorek zahrnuje všechny analytické kroky.   |
| <b>3</b>    | <b>Kvantifikace složek u(vychýlení)</b>  | Výsledky zkoušení způsobilosti ukazují % vychýlení <sup>3</sup> +2,5; +2,7; +1,9; +1,4; +1,8 a +2,9. Kvadratický průměr (angl. root mean square) (RMS) vychýlení je 2,26 %. Nejistota vztažných hodnot u(C <sub>ref</sub> ) je 1,52 %. (Vysvětlení viz dodatek 4.) |
| <b>4</b>    | <b>Převedení složek na standardní nejistotu u(x)</b>   | Převod na standardní nejistotu [1, 7, 16].<br>$u(R_w) = 3,34 / 2 = 1,67 \%$<br>$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$<br>$= \sqrt{2,26^2 + 1,52^2} = 2,73 \%$  |
| <b>5</b>    | <b>Výpočet kombinované standardní nejistoty u<sub>c</sub></b><br> | Standardní nejistoty lze kombinovat pomocí druhé odmocniny součtu čtverců<br>$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + (u(bias))^2} =$<br>$= \sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = 3,20 \%$   |
| <b>6</b>    | <b>Výpočet rozšířené nejistoty</b><br>$U = 2 \cdot u_c$  | Důvodem pro výpočet rozšířené nejistoty je dosažení dostatečně vysoké spolehlivosti (přibližně 95 %), v níž se nachází „skutečná hodnota“ v intervalu daném nejistotou výsledku měření ±<br>$U = 2 \cdot 3,20 = 6,40 \approx 7 \%$ .                               |

Nejistota měření pro NH<sub>4</sub>-N ve vodě bude tedy uváděna jako ± 7 % relativní při koncentracích amoniaku > 100 µg l<sup>-1</sup>.

<sup>3</sup> V případě zkoušení způsobilosti se ve skutečnosti nejedná o vychýlení, protože rozdíl je často založen na jediném analytickém výsledku.



### 3.3 Souhrnná tabulka pro výpočty nejistoty

Výsledky výpočtů provedených ve vývojovém schématu budou poté shrnuty do souhrnné tabulky.

#### Koncentrace amoniakálního dusíku ve vodě podle ČSN ISO 11732

Nejistota měření  $U$  (95% konfidenční interval) se odhaduje na  $\pm 7\%$  pro koncentraci  $\text{NH}_4\text{-N} > 100 \mu\text{g l}^{-1}$ . Cílová nejistota je  $\pm 15\%$ . Výpočty jsou založeny na mezích regulačního diagramu a datech zkoušení způsobilosti.

|   |                       | Hodnota   | relativní $u(x)$ | Komentáře  |
|---|-----------------------|---|------------------|--|
| <b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost, <math>u(Rw)</math></b> |                       |   |                  |  |
| Kontrolní vzorek<br>$\bar{x} = 200 \mu\text{g l}^{-1}$          | $u(Rw)$               | Kontrolní meze jsou nastaveny na $\pm 3,34\%$           | 1,67 %           |  |
| Ostatní složky  |                       | --  |                  |  |
| <b>Metoda a laboratoř, <math>u(\text{vychýlení})</math></b>     |                       |   |                  |  |
| Referenční materiál   | $u(\text{vychýlení})$ | --  |                  |  |
| Zkoušení způsobilosti   | $u(\text{vychýlení})$ | $RMS_{\text{vychýlení}} = 2,26\%$<br>$u(Cref) = 1,52\%$ | 2,73 %           | $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$                |
| Test výtěžnosti   | $u(\text{vychýlení})$ | --  |                  |  |
| <b>Reprodukovatelnost mezi laboratořemi, <math>s_R</math></b>   |                       |   |                  |  |
| Zkoušení způsobilosti 70 až $270 \mu\text{g l}^{-1}$            | $s_R$                 | --  | 8,8 %            | Data – viz oddíl 7.2                                       |
| Mezilaboratorní porovnání standardní metodou                    | $s_R$                 |   | 4 – 10 %         | Koncentrace se pohybuje od 250 do $800 \mu\text{g l}^{-1}$ |

Kombinovaná standardní nejistota  $u_c$  se počítá z kontrolních mezí a odhadu vychýlení ze zkoušení způsobilosti. Lze také použít  $s_R$  ze zkoušení způsobilosti u standardní metody (viz oddíl 0).

| Měřená veličina                    | Kombinovaná standardní nejistota  | Rozšířená nejistota $U$          |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ | $\sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = 3,20\%$ | $2 \cdot 3,20 = 6,4 \approx 7\%$ |

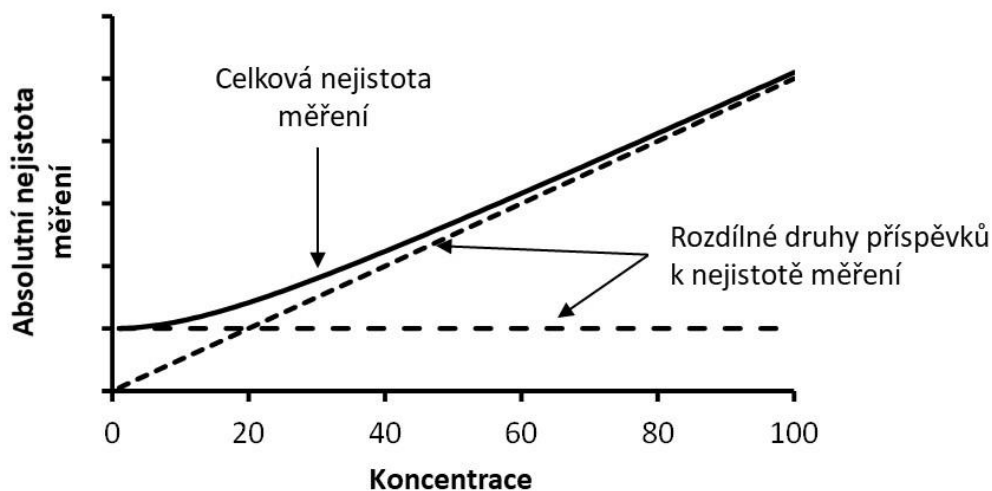
## 4 Nejistota v rozsahu měření

Nejistotu měření lze uvést absolutní (se stejnou jednotkou jako jednotka měřené hodnoty) nebo relativní (v %) jako v níže uvedeném příkladu.

| Měřená hodnota          | nejistota měření, $U$ (95 %) |           |
|-------------------------|------------------------------|-----------|
|                         | absolutní                    | relativní |
| $20 \mu\text{g l}^{-1}$ | $2 \mu\text{g l}^{-1}$       | 10 %      |

### 4.1 Vztah mezi nejistotou měření a koncentrací

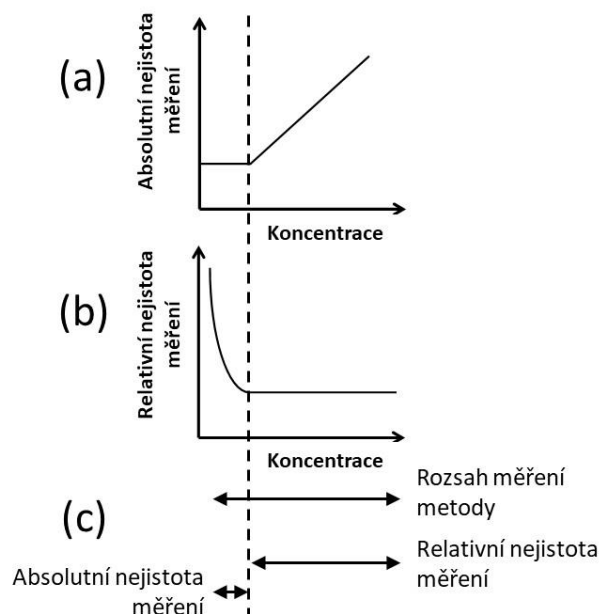
Vztah mezi absolutní nejistotou měření a koncentrací pro mnoho instrumentálních analytických technik je uveden na obrázku 4 níže [7, 13, 14].



Obrázek 4. Vztah mezi absolutní nejistotou měření a koncentrací pro mnoho instrumentálních analytických technik

Celková nejistota měření (plná čára) se skládá z příspěvků, které jsou obvykle úměrné koncentraci nebo nezávislé na koncentraci (přerušované čáry). Vztah mezi absolutní nejistotou měření a koncentrací lze aproximovat poněkud jednodušším vztahem zobrazeným na obrázku 5(a). Odpovídající vztah mezi relativní nejistotou měření a koncentrací je uveden na obrázku 5(b).

Z obrázku 5 je patrné, že je vhodné rozdělit rozsah měření u přerušované čáry. V nízkém rozsahu je vhodné použít absolutní nejistotu měření, zatímco ve vyšším rozsahu je vhodné použít relativní nejistotu měření. U metod používaných pouze ve vysokém rozsahu měření je nejvhodnější relativní nejistota. U některých metod, např. u titrací a fyzikálních metod, může být vhodné použít absolutní nejistotu měření v celém rozsahu, ale volba závisí na tom, zda jsou hlavní chyby absolutní nebo relativní. U pH důrazně doporučujeme absolutní nejistotu.



Obrázek 5. Vztah mezi (a) absolutní nejistotou měření a koncentrací a (b) relativní nejistotou měření a koncentrací. Rozdělení rozsahu měření (c) na přerušované linii do nízkého rozsahu, kde je absolutní nejistota měření konstantní, a vysokého rozsahu, kde je relativní nejistota měření přibližně konstantní.

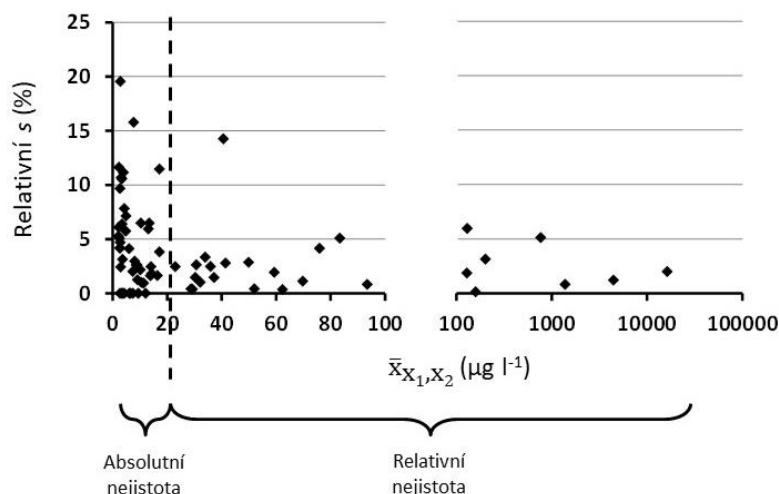
#### 4.2 Použití opakovaných výsledků k rozdělení rozsahu měření

Výsledky stanovení replikátů vzorků v celém rozsahu měření lze použít k rozdělení rozsahu měření do rozsahu nízké koncentrace, kde je absolutní nejistota konstantní, a do vyššího rozsahu, kde je konstantní relativní nejistota. To je ukázáno níže u 73 vzorků, které byly analyzovány na amoniakální dusík  $\text{NH}_4\text{-N}$  ve dvou opakováních (replikátech)  $x_1$  a  $x_2$ . Pro každý vzorek byly provedeny výpočty uvedené v tabulce níže.

Tabulka 1 Výpočet relativní směrodatné odchylky z duplikátů. Celá sada dat je uvedena v dodatku 5.

| Vzorek | $x_1$<br>( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) | $x_2$<br>( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) | průměr, $\bar{x}$<br>( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) | relativní s<br>(%) |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------|
| 1      | 7,46                              | 7,25                              | 7,35  | 2,019              |
| 2      | 9,01                              | 9,17                              | 9,09  | 1,245              |
| 3      | 3,60                              | 3,10                              | 3,35  | 10,554             |
|        |                                   |                                   |   |                    |
|        |                                   |                                   |   |                    |
|        |                                   |                                   |   |                    |
| 73     | 31,90                             | 32,36                             | 32,13   | 1,012              |

Poté je sestaven graf na obrázku 6.



Obrázek 6. Graf relativních  $s$  vs.  $\bar{x}$ . Přerušovaná čára označuje hranici mezi dvěma rozsahy koncentrací, kde je vhodné použít absolutní a relativní nejistotu. Pro přehlednost je stupnice koncentrace nad  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  logaritmická.

Obrázek 6 ukazuje, že rozdělení rozsahu měření je přibližně  $20 \mu\text{g l}^{-1}$ , jak je naznačeno přerušovanou čarou. Nad touto koncentrací je relativní směrodatná odchylka pro dvě opakování (replikáty) nezávislá na koncentraci, což naznačuje, že je vhodné použít relativní nejistotu. Kromě toho je při koncentracích pod přibližně  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  vhodné použít absolutní nejistotu. Poté, co se vypočítá nejistota v rozsazích, lze upravit rozdělení mezi oběma rozsahy, viz příklad v oddíle 4.3.

Interpretace někdy není tak přímočará jako na obrázku 6, nicméně často se z takového grafu získají užitečné informace o metodě.

### 4.3 Výpočet nejistoty přes rozsah měření

Po rozhodnutí, zda by se v určitém rozsahu měření měla použít absolutní nebo relativní nejistota měření, je důležité, aby 1. všechny nejistoty použité při výpočtech v tomto rozsahu byly buď absolutní, nebo relativní, 2. pouze data z daného konkrétního rozsahu měření by měla být použita, 3. v ideálním případě by použitá data měla pokrývat hlavní část měřicího rozsahu a 4. rozdělení měřicího rozsahu lze upravit tak, aby odpovídalo výsledkům.

Pro  $\text{NH}_4\text{-N}$  jsme získali rozšířenou nejistotu pro vysoký koncentrační rozsah 7 % (viz oddíl 3.3) a při nízkém rozsahu byla získána rozšířená nejistota  $2 \mu\text{g l}^{-1}$ . Úroveň, kde 2 je přibližně 7 % ( $2/0,07$ ), je  $28,6 \approx 30 \mu\text{g l}^{-1}$  a rozdělení rozsahu měření je tak upraveno z 20 na  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ . Nejistota měření v celém rozsahu měření pro  $\text{NH}_4\text{-N}$  je uvedena níže.

| Rozsah                         | nejistota měření $U$ (95 %) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| $3 - 30 \mu\text{g l}^{-1}$    | $2 \mu\text{g l}^{-1}$      |
| $30 - 1000 \mu\text{g l}^{-1}$ | 7 %                         |

POZNÁMKA 1: Absolutní nejistota se rovná relativní nejistotě při  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ , kde se dělí rozsah měření.  
 POZNÁMKA 2: Rozšířená nejistota měření pro koncentraci  $\text{NH}_4\text{-N}$  ve vodě byla dosažena expertní laboratoří, která má metodu zahrnující kontaminaci plně pod kontrolou. Obvykle mohou rutinní laboratoře dosáhnout nejistoty měření 10–20 % na vysoké koncentrační hladině.

## 5 Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost – $u(R_w)$

V této části jsou vysvětleny dva způsoby odhadu složky vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti  $u(R_w)$  pro výpočet nejistoty měření:

- *Kontrolní vzorky pokrývající celý analytický proces – krok 3 a 4 žebříčku chyb.* Normálně jeden vzorek při nízké koncentraci a jeden při vysoké koncentraci.

$$\text{Zde } u(R_w) = s_{R_w}$$

POZNÁMKA – při použití širších kontrolních mezí (např. cílové kontrolní meze) je hodnota  $u(R_w)$  založena na  $s_{target}$  použitým k nastavení mezí v regulačním diagramu, a NIKOLIV na aktuální  $s_{R_w}$  získané pro kontrolní vzorek.

$$\text{Zde } u(R_w) = s_{target}$$

- *Kontrolní vzorky a běžné replikáty vzorku.* Z kontrolních vzorků nepokrývajících celý analytický proces, krok 3 žebříčku chyb a z duplicitních analýz testovaných vzorků s různými úrovněmi koncentrace – krok 4 žebříčku chyb.

$$\text{Zde } u(R_w) = \sqrt{s_{R_w}^2 + s_r^2}$$

Je nesmírně důležité, aby odhad zohledňoval všechny kroky analytického řetězce a všechny typy matic, tzv. scénář nejhoršího případu. Kontrolní vzorek by měl být analyzován přesně stejným způsobem jako zkušební vzorky, např. pokud je pro zkušební vzorky použit průměr duplicitních vzorků, měl by být pro výpočty použit průměr duplicitních kontrolních vzorků.

Rovněž je důležité pokrýt dlouhodobé odchylky některých složek nejistoty, které jsou krátkodobě systematické v laboratoři, např. způsobené různými zásobními roztoky, novými šaržemi kritických činidel, recalibrací zařízení atd. Abychom měli reprezentativní základ pro odhad nejistoty a aby odrážel jakoukoli takovou odchylku, měl by být počet výsledků v ideálním případě více než 60 a za časové období alespoň jednoho roku [9].

### 5.1 Požadavky zákazníka

Některé laboratoře používají požadavek zákazníka pro nastavování mezí ve svých regulačních diagramech – cílové kontrolní meze. Skutečná výkonnost metody není podstatná, pokud splňuje požadavky zákazníků na rozšířenou nejistotu. Pokud například zákazník požádá o data s (rozšířenou) nejistotou měření  $\pm 10\%$ , pak je podle našich zkušeností dobrým výchozím bodem nastavení varovných kontrolních mezí ( $\pm 2s$ ) na polovinu této hodnoty, tj.  $\pm 5\%$  [9]. Hodnota  $u(R_w)$  použitá ve výpočtech pak bude  $2,5\%$ <sup>4</sup> za předpokladu, že skutečná hodnota  $s_{R_w}$  je nižší. Toto je pouze návrh a výpočty nejistoty měření ukáží, zda jsou tyto kontrolní meze vhodné.

### 5.2 Kontrolní vzorek pokrývající celý analytický proces

Pokud je k dispozici stabilní kontrolní vzorek, který pokrývá celý analytický proces a má matici podobnou vzorkům, lze vnitrolaboratorní reprodukovatelnost na této koncentrační hladině jednoduše odhadnout z měření kontrolních vzorků. Pokud provedená měření pokrývají široký rozsah koncentrací, mělo by být použito několik kontrolních vzorků s různými koncentracemi. Příklad: Pro  $\text{NH}_4\text{-N}$  byly použity dvě hladiny koncentrace kontrolního vzorku ( $20$  a  $250 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Výsledky manuální metody měření jsou uvedeny v následující tabulce. V tomto případě se  $u(R_w)$  rovná  $s_{R_w}$ .

---

<sup>4</sup> Zacházení s kontrolními mezemi je podle GUM [1] stejné jako s odhadem typu B s 95% konfidenční mezí.

|   |          | <i>absolutní</i>         | <i>relativní</i> | <i>Komentáře</i>                |
|---|----------|--------------------------|------------------|---------------------------------|
| <b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost, <math>u(Rw)</math></b> |          |                          |                  |                                 |
| Kontrolní vzorek 1<br>$\bar{X} = 20,01 \mu\text{g l}^{-1}$      | $s_{Rw}$ | $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ | 2,5 %            | Měření v roce 2002,<br>$n = 75$ |
| Kontrolní vzorek 2<br>$\bar{X} = 250,3 \mu\text{g l}^{-1}$      | $s_{Rw}$ | $3,8 \mu\text{g l}^{-1}$ | 1,5 %            | Měření v roce 2002,<br>$n = 50$ |
| Ostatní složky  |          | --                       |                  |                                 |

### 5.3 Kontrolní vzorky a opakovaná měření běžného vzorku

Uměle připravený kontrolní roztok používaný pro řízení kvality by normálně nepokrýval celý analytický proces a typ matrice není ve většině případů podobný rutinním vzorkům. Příklad: pro odhad opakovatelnosti v různých maticích se provádí duplikátní analýza amoniaku ve zkušebních vzorcích vody a odhaduje se hodnota  $s_r$ . Tím je zajištěna opakovatelnost zkušebních vzorků s obvyklou variabilitou solí a částic v matici na různých koncentračních úrovních.

#### Příklad – různé matrice

Datová sada se skládá ze 73 duplikátních analýz v rozsahu  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  -  $16000 \mu\text{g l}^{-1}$ . Většina výsledků byla pod  $200 \mu\text{g l}^{-1}$ . Data uvedená v dodatku 5 jsou rozdělena na nižší rozsah,  $< 30 \mu\text{g l}^{-1}$  a vyšší rozsah  $> 30 \mu\text{g l}^{-1}$ .

|                                 |       | <i>absolutní <math>u(x)</math></i> | <i>relativní <math>u(x)</math></i> | <i>Komentáře</i> |
|---------------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|------------------|
| <b>Opakovatelnost</b>           |       |                                    |                                    |                  |
| Duplikátní analýzy              |       |                                    |                                    |                  |
| $2 - 30 \mu\text{g l}^{-1}$     | $s_r$ | $0,44 \mu\text{g l}^{-1}$          |                                    | $n = 47$         |
| $30 - 16000 \mu\text{g l}^{-1}$ | $s_r$ |                                    | 3,8 %                              | $n = 26$         |

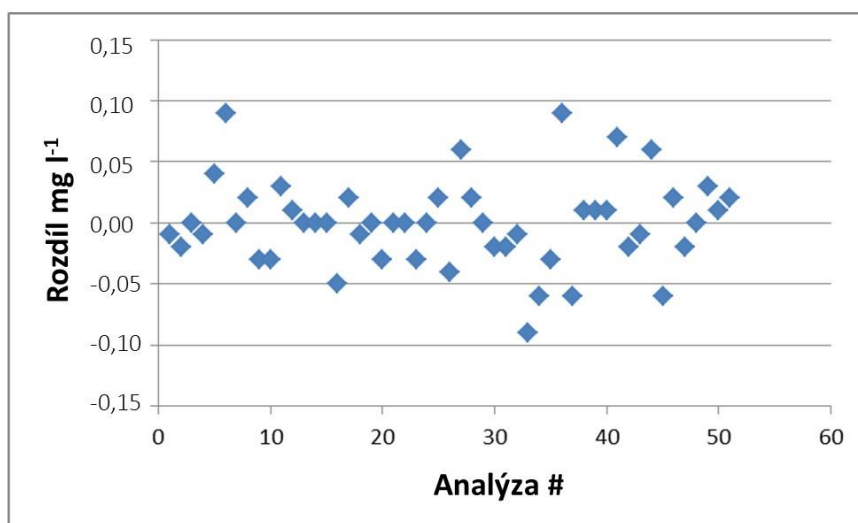
Protože odhad z duplikátních analýz poskytuje pouze složku opakovatelnosti ( $s_r$ ), měl by být kombinován s výsledky uměle připraveného kontrolního vzorku z oddílu 5.2, aby byl získán lepší odhad  $u(Rw)$ . Lze si všimnout, že matrice vzorku má určitý vliv na rozptyl výsledků.

|  |         | <i>Hodnota</i>   | <i><math>u(x)</math></i> | <i>Komentáře</i>                          |
|--|---------|--|--------------------------|---|
| <b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost <math>u(Rw)</math></b> |         |  |                          |   |
| Nízká hladina<br>( $2 - 30 \mu\text{g l}^{-1}$ )               | $u(Rw)$ | $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ z kontrolního vzorku<br>a $0,44 \mu\text{g l}^{-1}$ z duplikátů | $0,7 \mu\text{g l}^{-1}$ | Absolutní $u(Rw) = \sqrt{0,5^2 + 0,44^2}$ |
| Vysoká hladina<br>( $> 30 \mu\text{g l}^{-1}$ )                | $u(Rw)$ | 1,5 % z kontrolního vzorku a<br>3,8 % z duplikátů  | 4,1 %                    | Relativní $u(Rw) = \sqrt{1,5^2 + 3,8^2}$  |

#### Příklad – nestabilní kontrolní vzorky

V tomto příkladu byly duplikáty vzorků měřeny kyslíkovou sondou 50krát po dobu 2 let. Výchozí data jsou uvedena v příloze 6. Rozsah koncentrací je omezený, proto je zvolen přístup R-grafu. Jelikož je důležité hledat systematické rozdíly mezi prvním a druhým výsledkem, vypočítá se

**rozdíl** mezi prvním a druhým měřením a vynese se do R-grafu, viz obrázek 7. Směrodatná odchylka výsledků může být odhadnuta ze sdružené směrodatné odchylky duplikátních vzorků (viz příloha 6), a v tomto případě bude  $0,025 \text{ mg l}^{-1}$ . Kontrolní meze  $\pm 2 s$  jsou na  $0,025 \cdot 2,83 = 0,07 \text{ mg l}^{-1}$  [9]. Průměrná hodnota je 7,48 a relativní  $u(x)$  pro opakovatelnost je 0,34 %.



Obrázek 7. R-graf – stanovení rozpuštěného kyslíku v mořské vodě – rozdíl mezi prvním a druhým měřením

To však poskytuje pouze opakovatelnost  $s_r$  pro vzorkování a měření, ale bude zde také „dlouhodobá“ složka nejistoty z odchylek v kalibraci (zde se pro kalibraci kyslíkové sondy používá Winklerova titrace). U tohoto konkrétního měření je obtížné měřit složku nejistoty z dlouhodobých změn kalibrace, protože pro rozpuštěný kyslík není k dispozici žádný stabilní referenční materiál. Jednou z metod by bylo vypočítat směrodatnou odchylku rozdílů získaných v různých dnech mezi hodnotou získanou pomocí sondy a hodnotou získanou Winklerovou metodou. Zde jsme se rozhodli odhadnout tuto složku kvalifikovaným odhadem, ale laboratořím lze doporučit, aby také vyzkoušely experimentální přístup.

Celková vnitrolaboratorní reprodukovatelnost rozpuštěného kyslíku pak je:

|   |       | <i>Hodnota</i>   | <i>relativní u(x)</i> | <i>Komentáře</i>               |
|---|-------|--|-----------------------|--------------------------------|
| <b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost, u(Rw)</b>                    |       |  |                       |                                |
| Duplikátní analýzy přírodních vzorků, rozdíl použitý v R-grafu        | $s_r$ | $s = 0,0252 \text{ mg l}^{-1}$<br>$\bar{X} = 7,50 \text{ mg l}^{-1}$ | 0,34 %                | Měření 2000 – 2002<br>n = 51   |
| Odhadovaný rozptyl rozdílů v kalibraci v čase                         |       | $s = 0,5 \%$   | 0,5 %                 | Odhad založený na zkušenostech |
| <b>Kombinovaná relativní standardní nejistota <math>u_{Rw}</math></b> |       |  |                       |                                |
| Opakovatelnost + vnitrolaboratorní reprodukovatelnost při kalibraci   |       | $\sqrt{0,34^2 + 0,5^2} \% = 0,60 \%$                                 |                       |                                |



## 6 Vychýlení metody a laboratoře – $u(\text{vychýlení})$

V této kapitole budou popsány tři způsoby odhadu nejistoty (příčemž vychýlení je považováno za složku nejistoty): 1. použití CRM, 2. účasti v PT a 3. provedení testování výtěžnosti.

Pokyn ISO k vyjádření nejistoty měření, GUM [1], předpokládá, že „výsledek měření byl korigován na všechny rozpoznané významné systematické vlivy“ (GUM 3.2.4). To znamená, že při vývoji metody měření by měly být prozkoumány všechny známé zdroje vychýlení v rozsahu metody a pokud možno eliminovány. V mnoha případech však může mít vyvinutá metoda vychýlení a toto vychýlení se může lišit v závislosti na změnách v matici a koncentraci. Korekce jakéhokoli pozorovaného vychýlení pouze u jedné reference nelze **obecně doporučit** [15]. Problematice korekce vychýlení je věnován také informační leták *Nakládání s pozorovaným vychýlením* od Eurachem na [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

Pozorované vychýlení může být považováno za složku nejistoty, jak je uvedeno ve VIM [10]<sup>5</sup>. Vychýlení může být v mnoha případech jak pozitivní, tak i negativní. I když je naměřené vychýlení v určitých maticích pozitivní a v jiných negativní, měly by se k odhadu složky nejistoty použít všechny hodnoty vychýlení ve zvoleném koncentračním rozsahu  $RMS_{\text{vychyleni}}$ . I když je vychýlení *nevýznamné* nebo nulové, mělo by se s ním zacházet jako se složkou nejistoty kvůli *možnému vychýlení* – vychýlení může být malé nebo nepřítomné, ale je třeba ho vzít v úvahu.

Je třeba odhadnout dvě složky vychýlení:

- 1) Kvadratický průměr (RMS) jednotlivých hodnot vychýlení [15]
- 2) průměr standardní nejistoty vztažných/certifikovaných hodnot,  $u(Cref)$  nebo  $u(Crecovery)$ <sup>6</sup>

Nejistotu způsobenou vychýlením  $u(\text{vychýlení})$  lze poté odhadnout podle

$$u(\text{vychyleni}) = \sqrt{RMS_{\text{vychyleni}}^2 + u(Cref)^2}, \text{ kde } RMS_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum(\text{vychyleni}_i)^2}{n_{CRM}}}$$

kde  $n_{CRM}$  je počet použitých CRM (nebo PT nebo testů výtěžnosti).

Pokud je použit pouze jeden CRM, musí být zahrnuto i vychýlení  $s_{\text{vychyleni}}$  (směrodatná odchylka naměřených hodnot CRM) a pak lze odhadnout  $u(\text{vychýlení})$  [16, 17] z

$$u(\text{vychyleni}) = \sqrt{(\text{vychyleni})^2 + \left(\frac{s_{\text{vychyleni}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

### 6.1 Certifikovaný referenční materiál

Pro odhad vychýlení lze použít pravidelná měření jednoho nebo několika CRM. Každý referenční materiál by měl být před použitím hodnot změřen alespoň v 5 různých analytických sériích (např. v 5 různých dnech).

**Jeden CRM** – v tomto příkladu s jedním CRM je certifikovaná hodnota  $11,5 \pm 0,5$  s 95% konfidenčním intervalem. Analytické výsledky jsou v průměru 11,9 se směrodatnou odchylkou  $s_{\text{vychyleni}} 2,2 \%$ ,  $n=12$ .

<sup>5</sup> Nejistota měření POZNÁMKA 1... *Někdy nejsou odhadované systematické efekty korigovány, ale místo toho jsou zahrnuty související složky nejistoty měření.*

<sup>6</sup> Pro jednoduchost se používá střední hodnota – správnější by byla sdružená hodnota.

| <b>Složka nejistoty z nejistoty certifikované hodnoty</b> |   |
|---|---|
| <b>Krok</b>   | <b>Příklad:</b>   |
| Převést konfidenční interval na $u(Cref)$                 | Konfidenční interval je $\pm 0,5$ . Vydělte 2 a převed'te na standardní nejistotu: $0,5/2 = 0,25$ |
| Převést na relativní nejistotu $u(Cref)$                  | $0,25/11,5 \cdot 100 = 2,16 \%$   |

**3** **Kvantifikace složek  $u(\text{vychýlení})$**

$$\text{vychýlení} = 100 \cdot (11,9 - 11,5) / 11,5 = 3,48 \%$$

$$s_{\text{vychýlení}} = 2,2 \% \quad (n = 12)$$

$$u(Cref) = 2,16 \%$$

**4** **Převést složky na standardní nejistotu  $u(x)$**

$$u(\text{vychýlení}) = \sqrt{(\text{vychýlení})^2 + \left(\frac{s_{\text{vychýlení}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2} =$$

$$\sqrt{(3,48)^2 + \left(\frac{2,2}{\sqrt{12}}\right)^2 + 2,16^2} = 4,1 \%$$

**Několik CRM** – pokud se použije několik CRM, získáme různé hodnoty vychýlení. Nejistota způsobená jakýmkoli vychýlením  $u(bias)$  bude vypočítána následujícím způsobem.

**3** **Kvantifikace složek  $u(\text{vychýlení})$**

vychýlení CRM1 je 3,48 %,  $s = 2,2 \%$  ( $n = 12$ ),  $u(Cref_1) = 2,16 \%$   
vychýlení CRM2 je -0,9 %,  $s = 2,0 \%$  ( $n = 7$ ),  $u(Cref_2) = 1,8 \%$   
vychýlení CRM3 je 2,5 %,  $s = 2,8 \%$  ( $n = 10$ ),  $u(Cref_3) = 1,8 \%$   
 $RMS_{\text{vychýlení}} = 2,26 \%$   
průměr  $u(Cref) = 1,92 \%$

**4** **Převedení složky na standardní nejistotu  $u(x)$**

$$u(\text{vychýlení}) = \sqrt{RMS_{\text{vychýlení}}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{2,53^2 + 1,92^2} = 3,2 \%$$

## 6.2 Zkoušení způsobilosti

V tomto případě jsou výsledky zkoušení způsobilosti (PT) použity stejným způsobem jako referenční materiály pro odhad  $u(bias)$ . Abychom získali přiměřeně jasný obraz o vychýlení výsledků zkoušení způsobilosti, měla by se laboratoř účastnit PT alespoň 6krát v rozumném časovém intervalu.

Způsob výpočtu je velmi podobný jako u referenčních materiálů. U referenčních materiálů se však používá průměrná hodnota v čase a pro každou účast v PT se používá jeden laboratorní výsledek. Odhadované vychýlení RMS ze zkoušení způsobilosti proto bude obvykle vyšší. Také certifikovaná hodnota CRM má obvykle nižší nejistotu než vztažná hodnota v PT. V některých případech se vypočtená nejistota  $u(Cref)$  ze zkoušení způsobilosti stává příliš vysokou a není platná pro odhad  $u(vychýlení)$ .

| <b>Složka nejistoty z nejistoty vztažné hodnoty</b>   |   |
|---|---|
| <b>Krok</b>   | <b>Příklad:</b>   |
| Najděte mezi laboratorní směrodatné odchylky $s_R$ , a počet laboratoří $n_{Lab}$ pro každé PT. | V prvním PT je $s_R$ 8,7 % a $n_{Lab}$ je 23.<br>POZNÁMKA: Pokud poskytovatel PT uvádí takzvanou „robustní směrodatnou odchylku“, musí být tato hodnota vynásobena faktorem 1,25, aby odpovídala $s_R$ popsáným v této příručce [18]. |
| Vypočtete $u(Cref_i)$ pro každé PT  | $u(Cref_i) = \frac{s_{Ri}}{\sqrt{n_{Lab,i}}} = \frac{8,7\%}{\sqrt{23}} = 1,8 \%$<br>Dalších pět $u(Cref_i)$ hodnot je např. 2,9 %, 1,7 %, 4,1 %, 3,0 % a 2,1 %  |
| Vypočtete $u(Cref)$ jako průměr jednotlivých hodnot $u(Cref_i)$ .                               | $u(Cref) = \frac{\sum_{i=1}^N u(Cref_i)}{N} = 2,7 \%$<br>počet: $N = 6$   |

Vychýlení bylo v 6 PT, kterých se laboratoř účastnila, +2 %, +7 %, -2 %, +3 %, +6 % a +5 %.

### 3 **Kvantifikace složek $u(vychýlení)$**

$$RMS_{vychyleni} = 4,6 \%, u(Cref) = 2,16 \%$$

### 4 **Převod složky na standardní nejistotu $u(x)$**

$$u(vychýlení) = \sqrt{RMS_{vychyleni}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{4,6^2 + 2,16^2} = 5,3 \%$$

Pokud poskytovatel PT odhadne nejistotu  $U$  vztažné hodnoty, např. podle postupu popsaneho v ISO 13528 [18], měl by se jako  $u(Cref_i)$  použít  $U/2$  pro každý PT namísto výpočtu nejistoty pomocí  $s_R$  a  $n_{Lab}$ .

POZNÁMKA: Nevýhodou PT je, že laboratorní výsledek je založen na jednom měření, které vede ke zvýšené nejistotě ve srovnání se střední hodnotou. Pokud je možné vzorky PT měřit několikrát v delším časovém intervalu, doporučujeme použít střední hodnoty z těchto měření.

### 6.3 Výtěžnost

Testy výtěžnosti, například výtěžnost přidavku standardu do vzorku, lze použít k odhadu jedné složky<sup>7</sup> vychýlení [15]. Pokyny uvedené v této části platí pro zkušební metody, které nezahrnují korekci výtěžnosti v postupu.

V experimentu byly výtěžnosti pro přidání spike (přídavek) 95 %, 98 %, 97 %, 96 %, 99 % a 96 % pro 6 různých matic vzorků. Průměr je 96,8 %. Přídavek (spike) 0,5 ml byl přidáván mikropipetou.

| <i>Složka nejistoty z výtěžnosti, <math>u(Cvýtěžnost)</math></i>                              |  |
|---|--|
| Krok  | Příklad:   |
| Hlavními složkami jsou nejistota koncentrace, $u(konc)$ standardu a přidaného objemu $u(obj)$ | $u(konc)$ – certifikát $\pm 1,2$ % (95% konfidenční mez) dáva = 0,6 %<br>$u(obj)$ – tuto hodnotu lze normálně najít ve specifikacích výrobce, nebo ještě lépe použít hodnoty stanovené ve vaší laboratoři. Max. vychýlení 1 % (rovnoměrný interval) a opakovatelnost max. 0,5 %<br>$u(obj) = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5^2} = 0,76 \%$ |
| Výpočet $u(Cvýtěžnost)$   | $\sqrt{u(konc)^2 + u(obj)^2} = \sqrt{0,6^2 + 0,76^2} = 1,0 \%$   |

3

**Kvantifikace složek  $u(vychýlení)$**

$$RMS_{vychýlení} = 3,44 \%$$

$$u(Cvýtěžnost) = 1,0 \%$$

4

**Převodní složky na standardní nejistotu  $u(x)$**

$$u(vychýlení) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cvýtěžnost)^2} = \sqrt{3,44^2 + 1,0^2} = 3,6 \%$$

<sup>7</sup> Některé složky vychýlení nejsou ve výtěžnosti zahrnuty, např. vychýlení kvůli nízké selektivitě, kontaminaci.

## 7 Reprodukovatelnost mezi laboratořemi – $s_R$

Pokud je poptávka po nejistotě nízká, je možné přímo použít  $s_R$  jako aproximaci  $u_c$  [3, 4]. Rozšířená nejistota  $U = 2 \cdot s_R$ . Může být v závislosti na kvalitě laboratoře nadhodnocena. Může být také podhodnocena kvůli nehomogenitě vzorku nebo proměnlivosti matrice.

### 7.1 Data uvedená ve standardní metodě

Aby bylo možné použít údaj převzatý přímo ze standardní metody, musí laboratoř prokázat, že je schopna provádět analýzu v souladu se standardní metodou [4], tj. prokázat kontrolu nad vychýlením a ověřit opakovatelnost,  $s_r$ . Údaje o reprodukovatelnosti ve standardní metodě lze uvést buď jako směrodatnou odchylku  $s_R$  nebo jako mez reprodukovatelnosti  $R$  a poté  $s_R = R/2,8$ .

Níže uvedený příklad je převzat z ČSN EN ISO 15586 *Kvalita vody – Stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou*. Matricí je odpadní voda. Kombinovaná nejistota v odpadních vodách  $u_c$  je převzata z  $s_R$  z mezilaboratorních srovnání provedených podle ČSN ISO 5725 [19] citovaných v metodě ISO<sup>8</sup>.

Tabulka 2. ČSN ISO 15586 – Výsledky zkoušení způsobilosti – Cd ve vodě pomocí AAS s grafitovou kyvetou. Odpadní voda byla účastníky podrobena rozkladu.

| Cd           |        | $n_{\text{laboratoř}}$ | Odlehle hodnoty | Vztažná hodnota<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | průměr<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | Výtěžnost<br>% | $s_r$<br>% | $s_R$<br>% |
|--------------|--------|------------------------|-----------------|---|--------------------------------|----------------|------------|------------|
| syntetická   | spodní | 33                     | 1               | 0,3                                     | 0,303                          | 101            | 3,5        | 17,0       |
| syntetická   | vyšší  | 34                     | 2               | 2,7                                     | 2,81                           | 104            | 1,9        | 10,7       |
| čerstvá voda | spodní | 31                     | 2               |   | 0,572                          |                | 2,9        | 14,9       |
| čerstvá voda | vyšší  | 31                     | 3               |   | 3,07                           |                | 2,1        | 10,4       |
| odpadní voda |        | 27                     | 2               |   | 1,00                           |                | 3,1        | 27,5       |

| Měřená veličina | Matrice      | kombinovaná nejistota $u_c$ | Rozšířená nejistota $U$             |
|-----------------|--------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Cd              | Odpadní voda | $u_c = 27,5 \%$             | $2 \cdot u_c = 55 \% \approx 60 \%$ |

<sup>8</sup> V ČSN EN ISO 15586 je relativní  $s$  uvedena jako variační koeficient CV.

## 7.2 Data ze zkoušení způsobilosti

Zkoušení způsobilosti (PT) jsou cenným nástrojem při hodnocení nejistoty. Reprodukovatelnost mezi laboratořemi je obvykle dána přímo ve zprávách z PT jako  $s_R$ .

Data mohou být dobře použita laboratoří, která uspěla v PT, za předpokladu, že toto PT pokrývá všechny relevantní složky a kroky nejistoty – viz ČSN EN ISO/IEC 17025 oddíl 5.4.6.3 [6].

Tabulka 3. Souhrnné výsledky (průměrné nebo sdružené hodnoty) z 10 PT, kterých se účastnila laboratoř A. Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti je uvedena v absolutních jednotkách pro pH,  $s_R$  a v relativních jednotkách  $s_R$  % pro ostatní parametry.

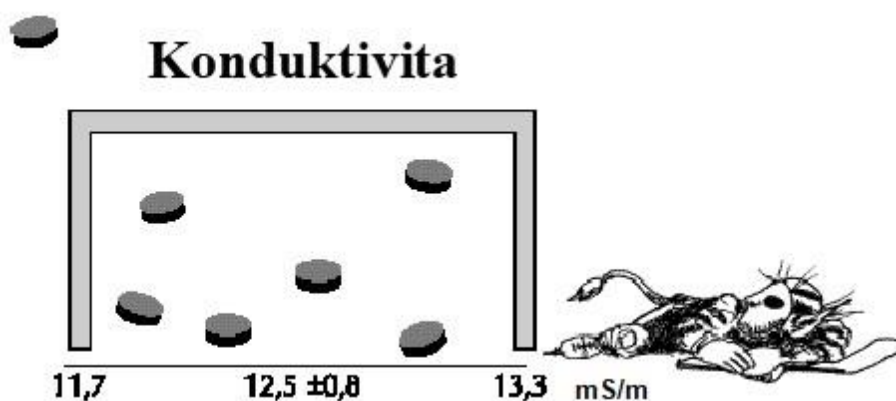
| Parametr                               | Vztažná hodnota | Odchylka lab A % | $s_R$ (abs) | $s_R$ | počet laboratoří | vyloučeno |
|--|-----------------|------------------|-------------|-------|------------------|-----------|
| pH                                     | 7,64            | -0,037           | 0,101       | -     | 90               | 5         |
| Konduktivita, mS/m                     | 12,5            | -2,8             | -           | 3,2   | 86               | 6         |
| Alkalita, mmol l <sup>-1</sup>         | 0,673           | +2,3             | -           | 3,9   | 60               | 3         |
| Zákal, FNU                             | 1,4             | -9,1             | -           | 14,2  | 44               | 3         |
| NH <sub>4</sub> -N, µg l <sup>-1</sup> | 146             | +2,2             | -           | 8,8   | 34               | 5         |
| NH <sub>4</sub> -N, µg l <sup>-1</sup> | 432             | -1,6             | -           | 3,7   | 39               | 6         |

V tabulce 3 zjistíme, že pro konduktivitu je průměrná vztažná hodnota pro výsledky z 10 PT 12,5 mS /m. Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti je 3,2 %, což je sdružená směrodatná odchylka mezi laboratořemi v různých PT a tuto hodnotu lze brát jako odhad kombinované standardní nejistoty, tj.

$$u_c(\text{konduktivita}) = s_R = 3,2 \% \text{ a } U = 2 \cdot 3,2 = 6,4 \approx 7 \% \text{ při } 12,5 \text{ mS /m.}$$

Pokud vezmeme výsledky amoniaku, máme průměrnou hodnotu 146 µg l<sup>-1</sup> a zjistíme, že reprodukovatelnost  $s_R$  je 8,8 %. Tedy  $U = 2 \cdot 8,8 = 17,6 \approx 18 \%$  na této koncentrační hladině.

Komentář: V části 3 je rozšířená nejistota  $U$  pro amoniak 7 % za použití automatizované metody v jedné vysoce kvalifikované laboratoři.



## 8 Příklady

V této kapitole jsou uvedeny praktické příklady, jak lze vypočítat nejistotu měření pomocí postupů v této příručce.

### 8.1 Amoniak ve vodě

Amoniak ve vodě byl již diskutován v oddíle 3.2.4 a oddíle 7.2. Výsledky v horním rozsahu měření jsou shrnuty v tabulce 4.

Tabulka 4. Nejistota měření amoniaku ve vodě – srovnání různých výpočtů

| <b>Výpočty nejistoty založené na</b> | <b>Relativní nejistota U</b> | <b>rozšířená</b> | <b>Komentář</b>   |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------|---|
| Kontrolní vzorek + PT                | ± 7 %                        |                  | Nejistota pro jednu dobrou laboratoř – rozsah > 30 µg l <sup>-1</sup> |
| PT                                   | ± 18 %                       |                  | Nejistota obecně mezi laboratořemi – úroveň 150 µg l <sup>-1</sup>    |

### 8.2 BSK v odpadních vodách

Biologická spotřeba kyslíku, BSK, je standardním parametrem při monitorování odpadních vod. Tento příklad ukazuje, jak lze data z interního řízení kvality použít společně s výsledky z analýzy CRM nebo s daty z PT k výpočtu nejistoty měření. Výsledky rozšířené nejistoty jsou shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5. Nejistota měření BSK ve vodě – srovnání různých výpočtů

| <b>Výpočty nejistoty založené na</b> | <b>Relativní nejistota U</b> | <b>rozšířená</b> | <b>Komentář</b>  |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------|--|
| Kontrolní vzorek + CRM               | ± 11 %                       |                  |  |
| Kontrolní vzorek + PT                | ± 10 %                       |                  | n = 3, nespolehlivý odhad  |
| PT                                   | ± 16 %                       |                  | Nejistota obecně mezi laboratořemi – úroveň 150 µg l <sup>-1</sup> |

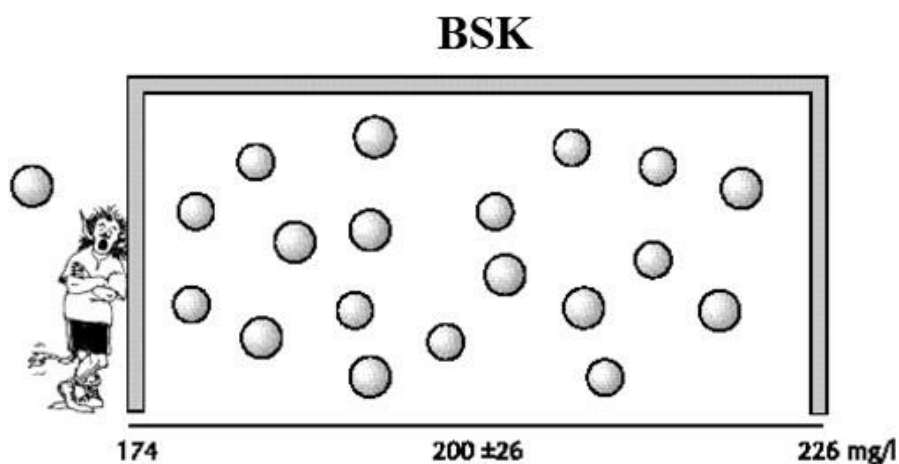
U BSK při vysokých koncentracích jsou při použití ředící analytické metody hlavními zdroji chyb skutečné měření kyslíku a kolísání kvality očkovacího roztoku. Tyto chyby budou zahrnuty do výpočtů.

Výchozí data z interního řízení kvality pomocí CRM jsou uvedena v příloze 7.

Laboratoř se v posledních 2 letech účastnila pouze tří cyklů zkoušení způsobilosti (tabulka 6). Bylo by zapotřebí nejméně šesti kol, takže zde odhadujeme vychýlení dvěma různými způsoby – pomocí CRM a PT.

Tabulka 6. BSK – výsledky z PT

| Kolo                     | Vztažná hodnota    | Laboratorní výsledek | Vychýlení | $s_R$             | Počet laboratoří | $u(C_{ref})$ |
|--------------------------|--------------------|----------------------|-----------|-------------------|------------------|--------------|
|                          | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup>   | %         | %                 |                  | %            |
| 1                        | 154                | 161                  | +4,5      | 7,2               | 23               | 1,50         |
| 2                        | 219                | 210                  | -4,1      | 6,6               | 25               | 1,32         |
| 3                        | 176                | 180                  | +2,3      | 9,8               | 19               | 2,25         |
| $\bar{X}$                |                    |                      | +0,9      | 7,87 <sup>9</sup> | u(Cref)          | 1,69         |
| RMS <sub>vychýlení</sub> |                    |                      | 3,76      | –                 | –                | –            |



<sup>9</sup> Pokud se  $s_R$  nebo počet účastníků podstatně liší mezi jednotlivými cykly, bude správnější použít sdruženou směrodatnou odchylku. V tomto případě, kde je rozptyl  $s_R$  omezený, jednoduše vypočítáme průměr  $s_R$  (odpovídající sdružená standardní odchylka je 7,82, což je nevýznamný rozdíl).



Příklad A: BSK s interním řízením kvality + jedním CRM

| <b>Krok</b> | <b>Provedená akce</b>  | <b>BSK v odpadních vodách podle EN 1899-1<sup>10</sup><br/>(metoda s ředěním, očkovaním a ATU)</b>  |
|-------------|--|---|
| <b>1</b>    | <b>Určení měřené veličiny, rozsahu a cílové U. Rozhodnutí o výpočtech rel/abs nejistoty.</b>           | Koncentrace BSK < 2 µg l <sup>-1</sup> v odpadních vodách. Cílová nejistota je ± 20 %. Počítá se relativní nejistota.   |
| <b>2</b>    | <b>Výpočet u(R<sub>w</sub>) comp. A kontrolní vzorek B možné kroky, nezahrnuté v kontrolním vzorku</b> | A: Kontrolní vzorek CRM poskytuje s 2,6 % na úrovni O <sub>2</sub> 206 mg l <sup>-1</sup> . Tato s je při nastavování mezí regulačního diagramu.<br>B: Měření kontrolního vzorku zahrnuje všechny analytické kroky.   |
| <b>3</b>    | <b>Kvantifikace složek u(vychýlení)</b>  | CRM je certifikován na 206 ± 5 mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> . Průměrný výsledek je 214,8 mg l <sup>-1</sup> . Existuje tedy vychýlení + 8,8 mg l <sup>-1</sup> neboli 4,3 %.<br>s <sub>vychýlení</sub> je 2,6 % (n = 19)<br>u(Cref) je 5 mg l <sup>-1</sup> / 2 = 2,5 mg l <sup>-1</sup> a relativně 2,5/206 · 100 = 1,2 % |
| <b>4</b>    | <b>Převedení složek na standardní nejistotu u(x)</b>   | u(R <sub>w</sub> ) = 2,6 %<br>$u(\text{vychýlení}) = \sqrt{\text{vychýlení}^2 + \frac{s_{\text{vychýlení}}^2}{n} + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{4,3^2 + \left(\frac{2,6}{\sqrt{19}}\right)^2 + 1,2^2} = 4,5 \%$  |
| <b>5</b>    | <b>Výpočet kombinované standardní nejistoty</b>  | $u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,5^2} = 5,2 \%$   |
| <b>6</b>    | <b>Výpočet rozšířené nejistoty</b><br>$U = 2 \cdot u_c$  | $U = 2 \cdot 5,2 = 10,4 \approx 11 \%$  |

<sup>10</sup> Pozn. překladatele: norma byla zrušena.

**Příklad B: BSK s interním řízením kvality + PT**

| <b>Krok</b> | <b>Provedená akce</b>  | <b>BSK v odpadních vodách podle EN 1899-1<br/>(metoda s ředěním, očkováním a ATU)</b>  |
|-------------|--|--|
| <b>1</b>    | <b>Určení měřené veličiny, rozsahu a cílové U. Rozhodnutí o výpočtech rel/abs nejistoty.</b>           | Koncentrace BSK < 2 µg l <sup>-1</sup> v odpadních vodách. Cílová nejistota je ± 20 %. Počítá se relativní nejistota.  |
| <b>2</b>    | <b>Výpočet u(R<sub>w</sub>) comp. A kontrolní vzorek B možné kroky, nezahrnuté v kontrolním vzorku</b> | A: Kontrolní vzorek, CRM, poskytuje s 2,6 % na úrovni O <sub>2</sub> 206 mg l <sup>-1</sup> , s 2,6 % se také používá při nastavování mezí v regulačním diagramu.<br><br>B: Měření kontrolního vzorku zahrnuje všechny analytické kroky po vzorkování. |
| <b>3</b>    | <b>Kvantifikace složek u (vychýlení)</b>   | <i>Data z tabulky 6</i><br>RMS <sub>vychýlení</sub> = 3,76 %<br>u(Cref) = 1,69 %   |
| <b>4</b>    | <b>Převedení složky na standardní nejistotu u(x)</b>   | u(R <sub>w</sub> ) = 2,6 %<br>$u(\text{vychýlení}) = \sqrt{RMS_{\text{vychýlení}}^2 + u(\text{Cref})^2} = \sqrt{3,76^2 + 1,69^2} = 4,12 \%$  |
| <b>5</b>    | <b>Výpočet kombinované standardní nejistoty u<sub>c</sub></b>  | $u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,12^2} = 4,87 \%$  |
| <b>6</b>    | <b>Výpočet rozšířené nejistoty U = 2 · u<sub>c</sub></b>   | $U = 2 \cdot 4,87 = 9,7 \approx 10 \%$   |

### 8.3 PCB v sedimentu

V těchto příkladech se  $u(R_w)$  odhaduje ze vzorku pro řízení kvality a  $u(\text{vychýlení})$  se odhaduje ze dvou různých zdrojů: v prvním příkladu pomocí CRM a ve druhém příkladu účastí ve zkoušení způsobilosti. Zpracování vzorku je hlavním zdrojem chyb, a je proto zásadní, aby byl tento krok zahrnut do experimentálních dat. Počet zkoušení způsobilosti je příliš malý na to, aby bylo možné získat spolehlivý odhad.

#### Příklad C: PCB s interním řízením kvality + jedním CRM

| Provedená akce |   | PCB v sedimentu pomocí GC-MS  |
|----------------|---|---|
| Krok           |   |   |
| 1              | <b>Určení měřené veličiny, rozsahu a cílové U. Rozhodnutí o výpočtech rel/abs nejistoty.</b>              | Součet koncentrace 7 PCB analytů. Rozsah závisí na matici a analytu. Požadavek na rozšířenou nejistotu je $\pm 20 \%$ . Vypočítá se relativní nejistota.  |
| 2              | <b>Výpočet <math>u(R_w)</math> comp. A kontrolní vzorek B možné kroky, nezahrnuté v kontrolním vzorku</b> | A: Kontrolní vzorek, kterým je CRM, poskytuje $s_{Rw} = 8 \%$ na úrovni $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny, $s_{Rw} 8 \%$ se také používá při nastavování mezí v regulačním diagramu.<br>B: Měření kontrolního vzorku zahrnuje všechny kroky kromě sušení vzorku pro stanovení hmotnosti sušiny. Příspěvek nejistoty z tohoto kroku je považován za malý. |
| 3              | <b>Kvantifikace složek u (vychýlení)</b>  | CRM je certifikován na $152 \pm 14 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Průměrný výsledek z regulačního diagramu je 144. Existuje tedy vychýlení = 5,3 %, $s_{\text{vychýlení}} = 8 \%$ ( $n = 22$ ), $u(Cref)$ 14/2, což je 4,6 % relativní.   |
| 4              | <b>Převedení složky na standardní nejistotu <math>u(x)</math></b>   | $u(R_w) = 8 \%$<br>$u(\text{vychýlení}) = \sqrt{\text{vychýlení}^2 + \frac{s_{\text{vychýlení}}^2}{\sqrt{n}} + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{5,3^2 + \left(\frac{8}{\sqrt{22}}\right)^2 + 4,6^2} = 7,22$   |
| 5              | <b>Výpočet kombinované standardní nejistoty <math>u_c</math></b>  | $u_c = \sqrt{8^2 + 7,22^2} = 10,8 \%$   |
| 6              | <b>Výpočet rozšířené nejistoty</b><br>$U = 2 \cdot u_c$   | $U = 2 \cdot 10,8 = 21,6 \approx 22 \%$   |

**Příklad D: PCB s interní kontrolou kvality + zkoušení způsobilosti**

| <b>Krok</b> | <b>Provedená akce</b>   | <b>PCB v sedimentu pomocí GC-MS</b>  |
|-------------|---|--|
| <b>1</b>    | <b>Určení měřené veličiny, rozsahu a cílové U. Rozhodnutí o výpočtech rel/abs nejistoty.</b>              | Součet koncentrace 7 PCB analytů. Rozsah závisí na matici a analytu. Požadavek na rozšířenou nejistotu je $\pm 20\%$ . Počítá se relativní nejistota.  |
| <b>2</b>    | <b>Výpočet <math>u(R_w)</math> comp. A kontrolní vzorek B možné kroky, nezahrnuté v kontrolním vzorku</b> | A: Kontrolní vzorek, kterým je stabilní laboratorní materiál, poskytuje $s_{Rw} = 8\%$ na úrovni $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny, $s_{Rw} 8\%$ se také používá při nastavování mezí v regulačním diagramu.<br>B: Měření kontrolního vzorku zahrnuje všechny kroky kromě sušení vzorku pro stanovení sušiny. Příspěvek nejistoty z tohoto kroku je považován za malý a není zohledněn. |
| <b>3</b>    | <b>Kvantifikace složek u (vychýlení)</b>  | Účast ve 3 PT s úrovněmi koncentrace podobnými vnitřní kontrole kvality. Vychýlení ve 3 cvičeních bylo $-2\%$ , $-12\%$ a $-5\%$ . $RMS_{\text{vychýlení}} = 7,6\%$<br>Hodnoty $u(Cref_i)$ ve třech cvičeních byly $2,7\%$ , $2,5\%$ a $3,5\%$ .<br>V průměru $u(Cref) = 2,9\%$  |
| <b>4</b>    | <b>Převedení složky na standardní nejistotu u (x)</b>   | Hodnota $u(R_w)$ je $8\%$<br>$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{7,6^2 + 2,9^2} = 8,1\%$  |
| <b>5</b>    | <b>Výpočet kombinované standardní nejistoty</b>   | $u_c = 11,4\%$   |
| <b>6</b>    | <b>Výpočet rozšířené nejistoty <math>U = 2 \cdot u_c</math></b>   | $U = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx 23\%$   |

## Souhrnná tabulka pro výpočty nejistoty měření PCB

### PCB v sedimentu pomocí extrakce a GC-MS

Nejistota měření  $U$  (95% konfidenční interval) se odhaduje na  $\pm 23\%$  (relativní) pro 7 PCB v sedimentech na úrovni  $150 \mu\text{g kg}^{-1}$  sušiny. Cílová nejistota je  $\pm 20\%$ . Výpočty jsou založeny na vnitřním řízení kvality pomocí stabilního vzorku, CRM a účasti v omezeném počtu PT.

|   |                       | Hodnota  | $u(x)$                       | Komentáře   |
|---|-----------------------|--|------------------------------|---|
| <b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost <math>u(Rw)</math></b>    |                       |  |                              |   |
| Kontrolní vzorek<br>$\bar{x} = 160 \mu\text{g kg}^{-1}$<br>sušiny | $u(Rw)$               | 12,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$<br>sušiny   | 8 %                          |   |
| Ostatní složky  |                       | příliš malé na to, aby byly zvažovány  |                              |   |
| <b>Metoda a laboratoř <math>u(\text{vychýlení})</math></b>        |                       |  |                              |   |
| CRM   | $u(\text{vychýlení})$ | vychýlení: 5,3 %<br>$S_{\text{vychýlení}} = 8$ ;<br>$n = 22$<br>$u(\text{Cref}) = 4,7\%$ | $u(\text{vychýlení}) = 7,29$ | $u(\text{vychýlení}) = \sqrt{\text{vychýlení}^2 + \frac{S_{\text{vychýlení}}^2}{n} + u(\text{Cref})^2}$ |
| PT<br>$n = 3$   | $u(\text{vychýlení})$ | $RMS_{\text{vychýlení}} = 7,6\%$<br>$u(\text{Cref}) = 2,9\%$                             | $u(\text{vychýlení}) = 8,1$  | $u(\text{vychýlení}) = \sqrt{RMS_{\text{vychýlení}}^2 + u(\text{Cref})^2}$                              |

Kombinovaná nejistota  $u_c$  se počítá z interního řízení kvality a maximální  $u(\text{vychýlení})$  z PT.

| Měřená veličina | Kombinovaná nejistota $u_c$         | Rozšířená nejistota $U$                              |
|-----------------|-------------------------------------|--|
| PCB             | $u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4\%$ | $U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx 23\%$ |

**Závěr:** V tomto případě poskytuje výpočet hodnoty  $u(\text{vychýlení})$  podobné výsledky bez ohledu na to, zda jsou použity výsledky CRM nebo zkoušení způsobilosti. Někdy poskytuje zkoušení způsobilosti podstatně vyšší hodnoty. Pokud je CRM podobný testovaným vzorkům a při odpovídající koncentrační hladině může být v takových případech správnější použít výsledky CRM.

## 9 Uvádění nejistoty

Toto je příklad toho, jak by mohla vypadat analytická zpráva, když se spolu s daty uvádí nejistota měření. Logotypy společnosti a akreditačního orgánu jsou vynechány a zpráva neobsahuje všechny informace běžně vyžadované pro akreditovanou laboratoř. Doporučuje se používat buď relativní nebo absolutní hodnoty dle výhody pro zákazníka. Zde se uvádí absolutní nejistota.

### Analytická zpráva

Identifikace vzorku P1 – P4

Vzorky byly obdrženy: 14. prosince 2002

Doba analýzy: 14. – 16. prosince 2002

#### Výsledky

##### $\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )

| <u>Vzorek</u> | <u>Výsledek</u> | <u>U</u> | <u>Metoda</u> |
|---------------|-----------------|----------|---------------|
| P1            | 103             | $\pm 7$  | 23B           |
| P2            | 122             | $\pm 9$  | 23B           |
| P3            | 12              | $\pm 2$  | 23B           |
| P4            | 14              | $\pm 2$  | 23B           |

##### TOC ( $\text{mg l}^{-1}$ )

| <u>Vzorek</u> | <u>Výsledek</u> | <u>U</u> | <u>Metoda</u> |
|---------------|-----------------|----------|---------------|
| P1            | 40              | $\pm 4$  | 12-3          |
| P2            | 35              | $\pm 4$  | 12-3          |
| P3            | 10              | $\pm 1$  | 12-3          |
| P4            | 9               | $\pm 1$  | 12-3          |

Laboratoř by měla také připravit poznámku vysvětlující, jak byla vypočítána nejistota měření pro různé parametry. Obvykle by taková vysvětlující poznámka měla být sdělena stálým zákazníkům a dalším zákazníkům, kteří o informace požádají. Níže je uveden příklad:

### **Poznámka k nejistotě měření z laboratoře Dr Analytika**

#### **Nejistota měření**

*U* = rozšířená nejistota měření, odhadnutá z výsledků kontrolních vzorků, zkoušení způsobilosti a analýz CRM, s použitím koeficientu rozšíření 2 k dosažení přibližně 95% konfidenční úrovně.

**NH<sub>4</sub>-N:** *U* se odhaduje na 7 % nad 30 µg l<sup>-1</sup> a 2 µg l<sup>-1</sup> pod 30 µg l<sup>-1</sup>.

**TOC:** *U* se odhaduje na 10 % pro celý koncentrační rozsah.

#### **Literatura:**

- B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Příručka pro výpočet nejistoty měření v environmentálních laboratořích, Zpráva Nordtest TR 537 (4. vydání) 2017. Dostupné z [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info).
- ČSN ISO 11352:2018 Kvalita vod – Odhad nejistoty měření na základě údajů z validace a řízení kvality.

## 10 Literatura

1. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Ženeva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Znovu vydáno jako ISO Guide 98-3 (2008), dostupné také z [www.bipm.org](http://www.bipm.org) jako JCGM 100: 2008.
2. EA-4/16: Směrnice EA o vyjadřování nejistoty v kvantitativním zkoušení, (2003) [www.cia.cz](http://www.cia.cz).
3. Technická zpráva EUROLAB 1/2007, revize nejistoty měření: Alternativní přístupy k hodnocení nejistoty. EUROLAB (2007). K dispozici z [www.eurolab.org](http://www.eurolab.org).
4. ISO 21748: 2017, Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation. ISO, Ženeva (2017).
5. ČSN ISO 11352 Kvalita vod – Odhad nejistoty měření na základě údajů z validace a řízení kvality.
6. ČSN EN ISO/IEC 17025:2005 Všeobecné požadavky na způsobilost kalibračních a zkušebních laboratoří. ÚNMZ Praha, 2005.<sup>11</sup>
7. S. L. R. Ellison and A. Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, (3<sup>rd</sup> edition, 2012) ISBN 978-0-948926-30-3. K dispozici z [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).  
[Český překlad: Suchánek M., Milde D.: KVALIMETRIE 19: Stanovení nejistoty analytického měření. Eurachem-ČR, Praha 2014.]
8. V.J. Barwick and E. Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7. K dispozici z [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).  
[Český překlad v: Suchánek M., Milde D.: KVALIMETRIE 18: Názvosloví analytického měření: Úvod k 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku Jak vyhovět požadavkům ISO 17025 na verifikaci metod. Eurachem-ČR, Praha 2013.]
9. H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, and I. Mäkinen, Internal Quality Control - Handbook for Chemical Laboratories, Nordtest technical report 569 Edition 4 (2011). K dispozici z [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info).
10. ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva, (2007). Available from <http://www.bipm.org> as JGCM 200:2008.  
[Český překlad: TNI 010115 Mezinárodní metrologický slovník – Základní a obecné pojmy a související pojmy (VIM). ÚNMZ, Praha 2009.]
11. M. Thompson a S.L.R. Ellison, Dark uncertainty, Accred Qual Assur (2011) 16, 483.
12. ČSN EN ISO 11732 Jakost vod – Stanovení amoniakálního dusíku – Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí. ÚNMZ Praha, 2005.
13. T. Näykki, A. Virtanen a I. Leito, Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation, Accred Qual Assur, (2012) 6: 603–612.
14. B. Magnusson a M. Koch, Use of characteristic functions derived from proficiency testing data to evaluate measurement uncertainties, Accred Qual Assur (2013) 17, 399–403.
15. B. Magnusson, S.L.R. Ellison, Treatment of uncorrected measurement bias in uncertainty estimation for chemical measurements, Anal Bioanal Chem, (2008) 390, 201–213.

---

<sup>11</sup> Pozn. překladatele: norma ČSN EN ISO/IEC 17025 byla v roce 2018 revidována.

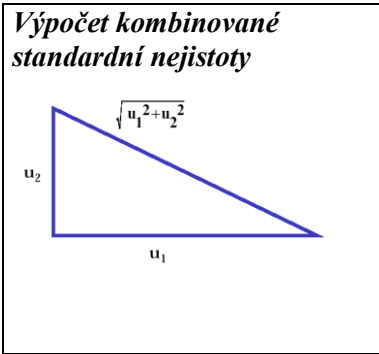


16. V.J. Barwick a S.L.R. Ellison, Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery, *Analyst*, (1999) 124, 981–990.
17. E. Hund, D.L. Massart a J. Smeyers-Verbeke, Operational definitions of uncertainty. *TrAC*, (2001) 20 (8).
18. ČSN ISO 13528 Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním. ÚNMZ, Praha 2017.
19. ČSN ISO 5725-1-6:2018 Přesnost (pravdivost a preciznost) metod a výsledků měření.
20. C. Grøn, J. Bjerre Hansen, B. Magnusson, A. Nordbotten, M. Krysell, K. Jebjerg Andersen, U. Lund Nordtest 604, Uncertainty from sampling – A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation Nordtest technical report 604 (2007). K dispozici z [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info).
21. R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds.), Pokyn Eurachem/CITAC: Nastavení a používání cílové nejistoty v chemickém měření, (1. vydání, 2015). K dispozici z [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org). [Český překlad v: Suchánek M., Milde D.: KVALIMETRIE 21 – Referenční materiály v chemické analýze, Nastavení a používání cílové nejistoty v chemických měřeních. Eurachem-ČR, Praha 2016.]

# 11 Přílohy

## 11.1 Příloha 1: Prázdné vývojové schéma pro výpočty

**Před započítím:** Vždy identifikujte hlavní zdroje chyb, abyste se ujistili, že jsou zahrnuty do výpočtů.

| <b>Krok</b> | <b>Provedená akce</b>  | <b>Parametr v matici metody:</b>   |
|-------------|--|--|
| <b>1</b>    | <b>Určení měřené veličiny, rozsahu a cílové U. Rozhodnutí o výpočtech rel/abs nejistoty.</b>   | (měřená veličina) v rozsahu xx. Cílová nejistota je $\pm$ _%. Vypočítá se relativní/absolutní nejistota. |
| <b>2</b>    | <b>Výpočet <math>u(R_w)</math> comp. A kontrolní vzorek B možné kroky nezahrnuté v kontrolním vzorku</b>                               | A:<br>B:   |
| <b>3</b>    | <b>Kvantifikace složek <math>u</math>(vychýlení)</b>   |  |
| <b>4</b>    | <b>Převedení složky na standardní nejistotu <math>u(x)</math></b>  |  |
| <b>5</b>    | <b>Výpočet kombinované standardní nejistoty</b><br> |  |
| <b>6</b>    | <b>Výpočet rozšířené nejistoty</b><br>$U = 2 \cdot u_c$  |  |

## 11.2 Příloha 2: Prázdná souhrnná tabulka

(měřená veličina)  $v$  (matrici) (metodou)

Nejistota měření  $U$  (95% konfidenční interval) se odhaduje na  $\pm$  \_ (jednotka) pro (měřenou veličinu)  $v$  (matrici) na úrovni \_ (jednotka). Cílová nejistota je  $\pm$  \_%. Výpočty jsou založeny na (kontrolní vzorky/kontrolní limity/CRM/ PT/jiné).

|   |           | Hodnota | $u(x)$ | Komentáře |
|---|-----------|---------|--------|-----------|
| <b>Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost <math>u(R_w)</math></b> |           |         |        |           |
| Kontrolní vzorek<br>$\bar{x}$ = (konc)<br>(jednotka)            | $s_{Rw}$  |         |        |           |
| Ostatní složky  |           |         |        |           |
| <b><math>u</math>(vychýlení) metody a laboratoře</b>            |           |         |        |           |
| Referenční materiál   | vychýlení |         |        |           |
| Zkoušení způsobilosti   | vychýlení |         |        |           |
| Test výtěžnosti   | vychýlení |         |        |           |
| <b>Reprodukovatelnost mezi laboratořemi <math>s_R</math></b>    |           |         |        |           |
| Zkoušení způsobilosti   | $s_R$     |         |        |           |
| Standardní metoda   | $s_R$     |         |        |           |

Kombinovaná nejistota,  $u_c$ , se počítá z \_\_ a vychýlení z \_\_.

| Měřená veličina | kombinovaná nejistota $u_c$ | Rozšířená nejistota $U$ |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 |                             | $2 \cdot u_c =$         |

## 11.3 Příloha 3: Chybový model použitý v této příručce

Tento model je zjednodušením modelu uvedeného v normě ISO [4]:

$$y = m + (\delta + B) + e$$

$y$       výsledek měření vzorku

$m$       očekávaná nebo „skutečná“ hodnota pro  $y$

$\delta$       vychýlení metody

$B$       vychýlení laboratoře

$e$       náhodná chyba za podmínek vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti

### Odhad nejistoty v oddílech 3-6

$$u_c^2 = u(Rw)^2 + u(bias)^2$$

|             |  |
|-------------|--|
| $u(Rw)^2$   | Odhadovaný rozptyl $e$ za podmínek vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti – mezilehlé preciznosti. V normě ISO se opakovatelnost $s_r$ používá jako odhad $e$ . |
| $u(bias)^2$ | Odhadovaný rozptyl vychýlení metody a vychýlení laboratoře.  |

### Odhad nejistoty v oddílu 7

Kombinovanou nejistotu  $u_c$  lze také odhadnout z údajů o reprodukovatelnosti.

$$u_c^2 = s_L^2 + s_r^2 = s_R^2 - \text{rovnice A6 literatura [4]}$$

Kde  $s_R^2$  je odhadovaný rozptyl za podmínek reprodukovatelnosti a kde  $s_L^2$  je buď odhadovaný rozptyl  $B$ , pokud všechny laboratoře používají jednu metodu, nebo odhadovaný rozptyl  $B$  a  $\delta$ , pokud bylo ve společné studii použito několik různých metod (mezilaboratorní srovnání) a  $s_r^2$  je odhadovaný rozptyl  $e$ .

#### Komentář:

U vzorků, které jsou nehomogennější a mají velké rozdíly v matici ve srovnání s kontrolními vzorky, může být odhad nejistoty měření metody příliš nízký. Pro kontrolu nehomogenity vzorku však doporučujeme použít mez opakovatelnosti pro duplikátní analýzy  $r = 2,8 \cdot s_r$ .

## 11.4 Příloha 4: Nejistota vychýlení pro NH<sub>4</sub>-N v oddílu 3.2

Výsledky pro laboratoř ze zkoušení způsobilosti NH<sub>4</sub>-N ve vodě.

| <i>PT</i>                      | <i>Vztažná hodnota <math>x_{ref}</math></i> | <i>Laboratorní výsledek <math>x_i</math></i> | <i>Vychýlení<sup>12</sup> (rozdíl)</i> | <i>s<sub>R</sub></i> | <i>Počet laboratoří</i> | <i>u(Cref<sub>i</sub>)</i> |
|--------------------------------|---|--|--|----------------------|-------------------------|----------------------------|
|                                | μg l <sup>-1</sup>                          | μg l <sup>-1</sup>                           | %                                      | %                    |                         | %                          |
| 1999 1                         | 81  | 83   | 2,5                                    | 10                   | 31                      | 1,80                       |
| 2                              | 73  | 75   | 2,7                                    | 7                    | 36                      | 1,17                       |
| 2000 1                         | 264   | 269  | 1,9                                    | 8                    | 32                      | 1,41                       |
| 2                              | 210   | 213  | 1,4                                    | 10                   | 35                      | 1,69                       |
| 2001 1                         | 110   | 112  | 1,8                                    | 7                    | 36                      | 1,17                       |
| 2                              | 140   | 144  | 2,9                                    | 11                   | 34                      | 1,89                       |
| $\bar{x}$                      |   |  | + 2,20                                 |                      | Průměrná u(Cref)        | 1,52                       |
| <i>RMS<sub>vychýlení</sub></i> |   |  | 2,26                                   |                      |                         |                            |

Počet zkoušení způsobilosti:  $N = 6$ .

$$RMS \text{ vychýlení} = \sqrt{\frac{\sum \text{vychýlení}^2}{N}} = \sqrt{\frac{2,5^2 + 2,7^2 + \dots + 2,9^2}{6}} = 2,26 \text{ \% (rel.)}$$

$$u(Cref) = \frac{\sum_{i=1}^N u(Cref_i)}{N} = \frac{1,80 + 1,17 + 1,41 + 1,69 + 1,17 + 1,89}{6} = 1,52 \text{ \%}$$

T-test ukazuje, že vychýlení (+2,20 %) není významné vzhledem ke standardní nejistotě přiřazené hodnoty 1,52 %.

Pokud je přiřazenou hodnotou medián nebo robustní průměr, doporučuje se vynásobit směrodatnou odchylku koeficientem 1,25, což odpovídá  $s_R$  popsané v této příručce [18].

Pokud poskytovatel PT poskytne rozšířenou nejistotu  $U$  vztažené hodnoty, např. podle postupu popsaného v ISO 13528 [18], měl by se jako  $u(Cref_i)$  použít  $U/2$  pro každý PT namísto výpočtu nejistoty pomocí  $s$  a  $n_{Lab}$ .

<sup>12</sup> Viz poznámka v oddílu 6.2.

## 11.5 Příloha 5: Výchozí data pro NH<sub>4</sub>-N – duplikáty

Výchozí data pro oddíly 4.2 a 5.3 – odhad  $s_r$  z duplikátů, absolutní  $s$  na nízkých úrovních a relativní  $s$  na „vysokých“ úrovních.

| Koncentrace < 30 µg l <sup>-1</sup> |                    |                    |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| X <sub>1</sub>                      | X <sub>2</sub>     | s                  |
| µg l <sup>-1</sup>                  | µg l <sup>-1</sup> | µg l <sup>-1</sup> |
| 7,46                                | 7,25               | 0,15               |
| 9,01                                | 9,17               | 0,11               |
| 3,60                                | 3,10               | 0,35               |
| 6,48                                | 6,48               | 0,00               |
| 14,49                               | 14,12              | 0,26               |
| 10,84                               | 10,89              | 0,04               |
| 4,61                                | 5,00               | 0,28               |
| 2,60                                | 2,42               | 0,13               |
| 2,80                                | 2,62               | 0,13               |
| 5,84                                | 6,19               | 0,25               |
| 2,12                                | 2,50               | 0,27               |
| 2,30                                | 2,11               | 0,13               |
| 2,52                                | 2,89               | 0,26               |
| 3,71                                | 3,71               | 0,00               |
| 7,43                                | 7,43               | 0,00               |
| 8,83                                | 8,51               | 0,23               |
| 9,12                                | 8,79               | 0,23               |
| 8,24                                | 7,90               | 0,24               |
| 2,62                                | 2,78               | 0,11               |
| 3,33                                | 3,33               | 0,00               |
| 2,69                                | 2,69               | 0,00               |
| 12,09                               | 12,09              | 0,00               |
| 4,24                                | 4,24               | 0,00               |
| 10,49                               | 10,64              | 0,11               |
| 3,68                                | 3,52               | 0,11               |
| 9,37                                | 9,37               | 0,00               |
| 2,22                                | 2,06               | 0,11               |
| 6,10                                | 6,10               | 0,00               |
| 2,96                                | 2,86               | 0,07               |
| 14,02                               | 13,70              | 0,23               |
| 4,24                                | 3,62               | 0,44               |
| 5,10                                | 4,61               | 0,35               |
| 2,78                                | 2,62               | 0,11               |
| 8,52                                | 6,81               | 1,21               |
| 12,82                               | 14,05              | 0,87               |
| 3,17                                | 2,40               | 0,54               |
| 11,28                               | 11,43              | 0,11               |
| 14,31                               | 13,82              | 0,35               |
| 4,01                                | 4,48               | 0,33               |
| 3,27                                | 3,58               | 0,22               |
| 9,98                                | 10,29              | 0,22               |
| 12,56                               | 13,66              | 0,78               |
| 16,2                                | 16,6               | 0,28               |
| 28,8                                | 28,7               | 0,07               |
| 15,8                                | 18,5               | 1,91               |
| 17,7                                | 16,7               | 0,71               |
| 3,35                                | 2,88               | 0,33               |
|                                     | Sdružená s         | 0,44               |

| Koncentrace < 30 µg l <sup>-1</sup> |                    |                    |             |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| X <sub>1</sub>                      | X <sub>2</sub>     | s                  | relativní s |
| µg l <sup>-1</sup>                  | µg l <sup>-1</sup> | µg l <sup>-1</sup> | %           |
| 37,6                                | 36,9               | 0,49               | 1,3         |
| 4490                                | 4413               | 54,45              | 1,2         |
| 136                                 | 125                | 7,78               | 6,0         |
| 62,6                                | 62,3               | 0,21               | 0,3         |
| 159                                 | 159                | 0,00               | 0,0         |
| 16540                               | 16080              | 325,27             | 2,0         |
| 31,3                                | 30,1               | 0,85               | 2,8         |
| 58,5                                | 60,1               | 1,13               | 1,9         |
| 741                                 | 796                | 38,89              | 5,1         |
| 130                                 | 127                | 2,12               | 1,7         |
| 29,4                                | 29,2               | 0,14               | 0,5         |
| 1372                                | 1388               | 11,31              | 0,8         |
| 36,6                                | 44,7               | 5,73               | 14,1        |
| 22,6                                | 23,4               | 0,57               | 2,5         |
| 34,8                                | 33,2               | 1,13               | 3,3         |
| 92,9                                | 94,0               | 0,78               | 0,8         |
| 40,6                                | 42,2               | 1,13               | 2,7         |
| 80,4                                | 86,4               | 4,24               | 5,1         |
| 78,2                                | 73,8               | 3,11               | 4,1         |
| 48,9                                | 50,9               | 1,41               | 2,8         |
| 36,6                                | 35,3               | 0,92               | 2,6         |
| 51,9                                | 52,2               | 0,21               | 0,4         |
| 198                                 | 207                | 6,36               | 3,1         |
| 70,3                                | 69,2               | 0,78               | 1,1         |
| 29,9                                | 30,6               | 0,49               | 1,6         |
| 31,9                                | 32,4               | 0,35               | 1,1         |
|                                     | Sdružená s %       |                    | 3,8         |

## 11.6 Příloha 6: Výchozí data pro rozpuštěný kyslík v oddíle 5.3

Data vynesena na obrázku 7 – kyslík v mořské vodě. Rozpětí je rovno rozdílu mezi výsledkem 1 a 2. Sdružená  $s$  se vypočítá z  $s$  vypočítané pro každý duplikát.

| $x_1$              | $x_2$              | Rozpětí            | $s$                |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> |
| 8,90               | 8,91               | -0,01              | 0,007              |
| 8,99               | 9,01               | -0,02              | 0,014              |
| 8,90               | 8,90               | 0,00               | 0,000              |
| 9,11               | 9,12               | -0,01              | 0,007              |
| 8,68               | 8,64               | 0,04               | 0,028              |
| 8,60               | 8,51               | 0,09               | 0,064              |
| 8,61               | 8,61               | 0,00               | 0,000              |
| 8,02               | 8,00               | 0,02               | 0,014              |
| 7,05               | 7,08               | -0,03              | 0,021              |
| 6,98               | 7,01               | -0,03              | 0,021              |
| 7,13               | 7,10               | 0,03               | 0,021              |
| 6,79               | 6,78               | 0,01               | 0,007              |
| 6,55               | 6,55               | 0,00               | 0,000              |
| 6,53               | 6,53               | 0,00               | 0,000              |
| 4,68               | 4,68               | 0,00               | 0,000              |
| 5,28               | 5,33               | -0,05              | 0,035              |
| 7,42               | 7,40               | 0,02               | 0,014              |
| 7,62               | 7,63               | -0,01              | 0,007              |
| 5,88               | 5,88               | 0,00               | 0,000              |
| 6,03               | 6,06               | -0,03              | 0,021              |
| 6,33               | 6,33               | 0,00               | 0,000              |
| 5,90               | 5,90               | 0,00               | 0,000              |
| 6,24               | 6,27               | -0,03              | 0,021              |
| 6,02               | 6,02               | 0,00               | 0,000              |
| 9,13               | 9,11               | 0,02               | 0,014              |
| 9,10               | 9,14               | -0,04              | 0,028              |
| 8,50               | 8,44               | 0,06               | 0,042              |
| 8,73               | 8,71               | 0,02               | 0,014              |
| 8,09               | 8,09               | 0,00               | 0,000              |
| 7,56               | 7,58               | -0,02              | 0,014              |
| 6,30               | 6,32               | -0,02              | 0,014              |
| 6,43               | 6,44               | -0,01              | 0,007              |
| 7,25               | 7,34               | -0,09              | 0,064              |
| 7,25               | 7,31               | -0,06              | 0,042              |
| 8,00               | 8,03               | -0,03              | 0,021              |
| 8,38               | 8,29               | 0,09               | 0,064              |
| 9,23               | 9,29               | -0,06              | 0,042              |
| 9,09               | 9,08               | 0,01               | 0,007              |
| 9,37               | 9,36               | 0,01               | 0,007              |
| 9,38               | 9,37               | 0,01               | 0,007              |
| 9,32               | 9,25               | 0,07               | 0,049              |
| 8,47               | 8,49               | -0,02              | 0,014              |
| 8,27               | 8,28               | -0,01              | 0,007              |
| 8,37               | 8,31               | 0,06               | 0,042              |
| 8,09               | 8,15               | -0,06              | 0,042              |
| 8,05               | 8,03               | 0,02               | 0,014              |
| 7,38               | 7,4                | -0,02              | 0,014              |
| 7,49               | 7,49               | 0,00               | 0,000              |
| 4,52               | 4,49               | 0,03               | 0,021              |
| 4,45               | 4,44               | 0,01               | 0,007              |
| 4,29               | 4,27               | 0,02               | 0,014              |
|                    |                    | Sdružená $s$       | 0,0252             |

## 11.7 Příloha 7: Výchozí data pro BSK v oddíle 8.2

Výsledky v  $\text{mg l}^{-1}$  spotřeby  $\text{O}_2$ . Certifikovaná hodnota a rozšířená nejistota CRM jsou  $206 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ . Protože pro testované vzorky se vždy uvádí průměr dvou výsledků, vypočítá se  $s_{Rw}$  také z průměru každého páru vzorků ve vnitřním řízení kvality.

| Datum      | $x_1$              | $x_2$              | Průměr             |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|            | $\text{mg l}^{-1}$ | $\text{mg l}^{-1}$ | $\text{mg l}^{-1}$ |
| 09.12.2000 | 219                | 215                | 217                |
| 01.03.2001 | 206                | 221                | 214                |
| 01.03.2001 | 221                | 210                | 216                |
| 01.04.2001 | 215                | 207                | 211                |
| 05.09.2001 | 199                | 218                | 209                |
| 19.09.2001 | 224                | 212                | 218                |
| 16.10.2001 | 216                | 213                | 215                |
| 07.01.2001 | 196                | 215                | 206                |
| 28.11.2001 | 210                | 207                | 209                |
| 11.12.2001 | 228                | 223                | 226                |
| 13.12.2001 | 207                | 229                | 218                |
| 15.01.2002 | 207                | 208                | 208                |
| 22.01.2002 | 224                | 214                | 219                |
| 30.01.2002 | 201                | 214                | 208                |
| 11.02.2002 | 219                | 223                | 221                |
| 06.03.2002 | 217                | 218                | 218                |
| 18.09.2002 | 206                | 228                | 217                |
| 01.10.2002 | 215                | 226                | 221                |
|            |                    | <b>Průměr</b>      | <b>214,8</b>       |
|            |                    | <i>s</i>           | <b>5,6</b>         |
|            |                    | <i>s</i> %         | <b>2,6</b>         |



## 11.8 Příloha 8: Šablona pro vyhodnocení nejistoty

### Nejistota měření z dat řízení kvality a validace

|   |  |
|---|--|
| <b>Název analytického postupu:</b>      |  |
| Analyt:                                 |  |
| Rozsahy měření                          | Výpočty -<br>Relativně v % nebo<br>absolutně v jednotkách<br>koncentrace |
| Rozsah měření 1                         |  |
| Rozsah měření 2                         |  |
| Rozsah měření 3                         |  |
| Stručný popis analytického postupu      |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
| Odpovídající standardní postup / metoda |  |
|   |  |
|   |  |
| Cílová nejistota                        |  |

## Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost $u(Rw)$

| Kontrolní vzorek:          | nízká | střední | vysoká |
|----------------------------|-------|---------|--------|
| Složení kontrolního vzorku |       |         |        |
| Průměrná hodnota           |       |         |        |
| Směrodatná odchylka, $s$   |       |         |        |
| Počet stanovení, $n$       |       |         |        |
| Počet měsíců               |       |         |        |
| Vztažná hodnota            |       |         |        |
|                            |       |         |        |
|                            |       |         |        |
|                            |       |         |        |

### Odhad $s_{Rw}$ z varovných mezí regulačního diagramu

| varovné meze $\pm$                         |                         |  |  |
|--|-------------------------|--|--|
| $s_{Rw} = \frac{\text{varovné meze}}{2} =$ | Koncentrace (absolutně) |  |  |
|  | relativně v %           |  |  |

Seznam rozdílů v postupu/metodě nebo vlastnostech kontrolních vzorků ve srovnání se zkušebními vzorky a pokud možno také údaj o velikosti. Z velikosti lze odhadnout standardní nejistotu  $u$ .

|   | Rozdíl | velikost | $u$ |
|---|--------|----------|-----|
| 1 |        |          |     |
| 2 |        |          |     |
| 3 |        |          |     |
| 4 |        |          |     |

Rozdíly mohou být např. v množství vzorku nebo matrici, nestabilitě, teplotě, nehomogenitě, nečistotách, které ovlivňují výsledek měření. Nehomogenitu zkoušených vzorků lze vyhodnotit analýzou duplikátů. Pokud dojde ke zvýšení důležitých rozdílů, lze vnitrolaboratorní reprodukovatelnost vypočítat níže.

### Odhad zvýšeného $s_{Rw}$

| Kontrolní vzorek                                  |  |  |  |
|---|--|--|--|
| $u(Rw) = \sqrt{(s_{Rw})^2 + s_{differences}^2} =$ |  |  |  |

## Vychýlení – vychýlení metody a laboratoře z CRM

Vychýlení je systematická chyba nebo průměrný rozdíl od přidělené hodnoty. Pokud je to vhodné, použijte jednu stránku pro každou matici nebo koncentrační hladinu. (Zde máte možnost provést výpočty v koncentraci (absolutně) nebo relativně v %. Vyplňte prosím jednotku použitou pro každý sloupec)

### Rozsah koncentrace:

**Jeden CRM** – nejistota přidělené hodnoty  $u(Cref) = U(Cref) / 2$ .

| CRM | Výsledky vlastní laboratoře |                 | Cert. hodnota | U(Cref) | u(Cref) | n | vychýlení = laboratoř - CRM | Relativní vychýlení = (Lab-CRM) / CRM · 100 |
|-----|-----------------------------|-----------------|---------------|---------|---------|---|-----------------------------|---|
|     | průměr                      | $s_{vychýlení}$ |               |         |         |   |                             |   |
|     |                             |                 |               |         |         |   |                             |   |

Pokud existuje pouze **jeden** CRM, existuje pouze jedna hodnota vychýlení, ale několik měření a použije se následující rovnice:

$$u(vychýlení) = \sqrt{(vychýlení)^2 + \left(\frac{s_{CRM}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

kde  $n$  = počet měření CRM a  $s_{vychýlení}$  je získaná směrodatná odchylka z měření CRM.

**Několik CRM** – nejistota přidělené hodnoty je  $u(Cref) = U(Cref) / 2$

| CRM                      | Výsledky vlastní laboratoře |           | Cert. hodnota | u(Cref) | u(Cref) | vychýlení = Laboratoř - CRM | Relativní vychýlení = (Lab-CRM) / CRM · 100 |
|--------------------------|-----------------------------|-----------|---------------|---------|---------|-----------------------------|---|
|                          | průměr                      | $s_{CRM}$ |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
|                          |                             |           |               |         |         |                             |   |
| RMS <sub>vychýlení</sub> |                             |           |               |         |         |                             |   |

Počet vzorků CRM,  $N =$

RMS (root mean square) je  $RMS_{vychýlení} = \sqrt{\frac{\sum(vychýlení_i)^2}{N}}$

Střední hodnota  $u(Cref) =$

Odhad z několika CRM:  $u(vychýlení) = \sqrt{RMS_{vychýlení}^2 + u(Cref)^2}$

## Vychýlení – vychýlení metody a laboratoře z PT

Vychýlení je systematická chyba nebo průměrný rozdíl od vztažné hodnoty. Pokud je to vhodné, použijte jednu stránku pro každou matici nebo koncentrační hladinu. (Zde máte možnost provést výpočty v koncentraci (absolutně) nebo relativně v %. Vyplňte prosím jednotku použitou pro každý sloupec).

**Rozsah koncentrace:**

### Zkoušení způsobilosti (PT)

Data z posledních 10 PT – minimálně šest!

| rok           | vzorek<br>□ | hodnota<br>laboratoře | hodnota z<br>PT | vychýlení =<br>Lab-PT | Relativní<br>vychýlení =<br>(Lab-PT) / PT · 100 | SR <sup>13</sup> | n <sub>laboratoř</sub> | u (Cref)<br>= S <sub>R</sub> / N <sub>laboratoř</sub> |
|---------------|-------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|---|------------------|------------------------|---|
|               |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |
|               |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |
|               |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |
|               |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |
|               |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |
|               |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |
| RMS vychýlení |             |                       |                 |                       |   |                  |                        |   |

Počet PT,  $N_{PT} =$

$$\text{Root mean square, } RMS_{\text{vychýlení}} = \sqrt{\frac{\sum(\text{vychýlení}_i)^2}{N_{PT}}}$$

Nejistota vztažné hodnoty PT

$$u(\text{Cref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(\text{Cref}_i)}{N_{PT}} \quad \text{kde } u(\text{Cref}_i) = \frac{S_{Ri}}{\sqrt{n_{\text{Lab},i}}}$$

### Výpočet u (vychýlení)

Viz oddíl 6 v příručce Nordtest.

$$\text{Z PT: } u(\text{vychýlení}) = \sqrt{RMS_{\text{vychýlení}}^2 + u(\text{Cref})^2}$$

Pokud poskytovatel PT uvede rozšířenou nejistotu vztažné hodnoty (U), např. podle postupu popsaného v ČSN ISO 13528 [18], měl by se jako  $u(\text{Cref}_i)$  použít  $U/2$  pro každé PT namísto výpočtu nejistoty pomocí  $s_R$  a  $n_{\text{Lab}}$ .

## Vyhodnocení rozšířené nejistoty měření

$$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{u(\text{Rw})^2 + (u(\text{vychýlení}))^2}$$

kde  $u_c$  je kombinovaná standardní nejistota

<sup>13</sup> Pokud je přidělenou hodnotou medián nebo je použita robustní střední hodnota PT, musí být „robustní standardní odchylka“ uvedená poskytovatelem PT vynásobena faktorem 1,25 [18].

**Nízký rozsah – nejistota měření:**

| <i>Vychýlení z</i> | <i>u(Rw)</i> | <i>u(vychýlení)</i> | <i>u<sub>c</sub></i> | <i>U = 2 · u<sub>c</sub></i> |
|--------------------|--------------|---------------------|----------------------|------------------------------|
| CRM                |              |                     |                      |                              |
| PT                 |              |                     |                      |                              |
| Výtěžnost          |              |                     |                      |                              |

**Střední rozsah – nejistota měření:**

| <i>Vychýlení z</i> | <i>u(Rw)</i> | <i>u(vychýlení)</i> | <i>u<sub>c</sub></i> | <i>U = 2 · u<sub>c</sub></i> |
|--------------------|--------------|---------------------|----------------------|------------------------------|
| CRM                |              |                     |                      |                              |
| PT                 |              |                     |                      |                              |
| Výtěžnost          |              |                     |                      |                              |

**Vysoký rozsah – nejistota měření:**

| <i>Vychýlení z</i> | <i>u(Rw)</i> | <i>u(vychýlení)</i> | <i>u<sub>c</sub></i> | <i>U = 2 · u<sub>c</sub></i> |
|--------------------|--------------|---------------------|----------------------|------------------------------|
| CRM                |              |                     |                      |                              |
| PT                 |              |                     |                      |                              |
| Výtěžnost          |              |                     |                      |                              |

Uveďte hlavní příspěvky k nejistotě měření a pokud možno také údaj o velikosti zdroje nejistoty vyjádřené v koncentraci (např. mg l<sup>-1</sup>) nebo v % (relativně).

|   | Zdroj | Velikost |
|---|-------|----------|
| 1 |       |          |
| 2 |       |          |
| 3 |       |          |
| 4 |       |          |
| 5 |       |          |

## 11.9 Příloha 9: Výpočty nejistoty pomocí MUkit

| Krok | Provedená akce  | Stanovení amoniaku ve vodě  | 22. 10. 2017 |
|------|---|---|--------------|
| 1    | Určení měřené veličiny  | Měřený analyt: amoniak<br>Koncentrační rozsah: 30 - 1 000 $\mu\text{g l}^{-1}$<br>Matrice: voda<br>Analytická metoda: ČSN EN ISO 11732  |              |
| 2    | Stanovení vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti $u(R_w)$<br><br>Kontrolní vzorek pokrývající všechny kroky analytického postupu | Kontrolní vzorek<br>Matrice: voda<br>Doba měření: 1.1.2001 – 1.1.2002<br>Počet kontrolních vzorků: 135<br>Průměrná koncentrace: 200 $\mu\text{g l}^{-1}$<br>Směrodatná odchylka $s_{Rw}$ : 1,67 %<br>$u(Rw) = s_{Rw} = 1,67 \%$ |              |

| Krok  | Provedená akce  | Stanovení amoniaku ve vodě  | 1. 11. 2012                |                            |                             |                             |                             |                             |
|---|---|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 3   | Stanovení vychýlení metody a laboratoře<br>$u(\text{bias})$ | <b>Vychýlení metody a laboratoře z mezilaboratorních porovnaní:</b>                             |                            |                            |                             |                             |                             |                             |
|   |   | Mezilaboratorní porovnaní, $n = 6$  |                            |                            |                             |                             |                             |                             |
|   |   | I   | 1                          | 2                          | 3                           | 4                           | 5                           | 6                           |
|   |   | Vztažná koncentrace $c_{ref,i}$ :   | 81<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 73<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 264<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 210<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 110<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 140<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ |
|   |   | Měřená koncentrace $c_i$ :  | 83<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 75<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 269<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 213<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 112<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ | 144<br>$\mu\text{g l}^{-1}$ |
|   |   | $\text{vychýlení}_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$                            | 2,47 %                     | 2,74 %                     | 1,89 %                      | 1,43 %                      | 1,82 %                      | 2,86 %                      |
|   |   | Směrodatná odchylka mezi laboratořemi $s_{Ri}$ :  | 10,0 %                     | 7,00 %                     | 8,00 %                      | 10,0 %                      | 7,00 %                      | 11,0 %                      |
|   |   | Konsenzuální hodnota robustního průměru nebo mediánu<br>$s_{R(\text{fixed}i)} = 1,25 \cdot s_R$ | Ne                         | Ne                         | Ne                          | Ne                          | Ne                          | Ne                          |
|   |   | Fixní směrodatná odchylka $s_{R(\text{fixed}i)}$  | 10,0 %                     | 7,00 %                     | 8,0 %                       | 10,0 %                      | 7,0 %                       | 11,0 %                      |
|   |   | Počet zúčastněných laboratoří $n_i$ :   | 31                         | 36                         | 32                          | 35                          | 36                          | 34                          |
|   |   | $u(c_{ref,i}) = \frac{s_{R(\text{fixed}i)}}{\sqrt{n_i}}$  | 1,80 %                     | 1,17 %                     | 1,41 %                      | 1,69 %                      | 1,17 %                      | 1,89 %                      |
|   |   | Měřený analyt:  | Amoniak                    |                            |                             |                             |                             |                             |
|   |   | Matrice   | voda                       | voda                       | voda                        | voda                        | voda                        | voda                        |
|   |   | Datum   | 1.3.1999                   | 1.9.1999                   | 3.3.2000                    | 4.10.2000                   | 4.4.2001                    | 11.10.2001                  |
| Organizátor:  | Niva  | Niva  | Niva                       | Niva                       | Niva                        | Niva                        |                             |                             |
| Doplňující informace  |   |   |                            |                            |                             |                             |                             |                             |
| $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref,i})}{N} = 1,52 \%$ $RMS_{\text{vychýlení}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \text{vychýlení}_i^2}{N}} = 2,26 \%$ $u(\text{vychýlení}) = \sqrt{RMS_{\text{vychýlení}}^2 + u(c_{ref})^2} = 2,73 \%$ |   |   |                            |                            |                             |                             |                             |                             |
| 4   | Převést složky na standardní nejistotu $u(x)$               | $u(Rw) = 1,67 \%$<br>$u(\text{vychýlení}) = 2,73 \%$  |                            |                            |                             |                             |                             |                             |

|   |  |  |
|---|--|--|
| 5 | Výpočet kombinované standardní nejistoty $u_c$ | $u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(\text{vychýlení})^2} = 3,20 \%$ |
| 6 | Výpočet rozšířené nejistoty $U$                | $U = 2 \cdot u_c = 6,4 \%$                               |



---

# **KVALIMETRIE**

**26**

**2. část**

**Nejistota vzorkování**

**Příručka Nordtestu pro zajištění kvality vzorkování  
a odhad nejistoty vzorkování při jeho plánování**

Technická zpráva NORDTEST 604

---



# Nejistota vzorkování

## *Příručka Nordtestu pro zajištění kvality vzorkování a odhad nejistoty vzorkování při jeho plánování*

Vychází z Pokynu Eurachem *Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků – Příručka metod a přístupů*

Druhé vydání, červen 2020

Bertil Magnusson, Trollboken AB, SE  
Mikael Krysell, Swedish Agency for  
Marine and Water Management, SE  
Eskil Sahlin, RISE Research Institutes of  
Sweden, SE  
Teemu Näykki, Finnish Environment  
Institute, FI

**Autoři prvního vydání z roku 2007**  
Christian Grøn, Jette Bjerre Hansen,  
Bertil Magnusson, Mikael Krysell, Ulla  
O. Lund a Kirsten Jebjerg Andersen a  
Astrid Nordbotten.

### **Cenné připomínky k druhému vydání poskytli:**

David Milde, CZ  
Elvar Theodorsson, SE  
Mike Ramsey, UK  
Peter Rostron, UK  
Stephen Ellison, UK  
Wolfhard Wegsheider, AU  
Ulf Örnemark, SE  
a mnoho dalších ochotných kolegů

### **Adresa pro stažení originálního znění**

[www.nordtest.info](http://www.nordtest.info)

### **Doporučená forma citace originálního znění**

Dokument by měl být citován \* jako "B. Magnusson, M. Krysell, E. Sahlin and T. Näykki, Uncertainty from sampling, Nordtest Report TR 604 (ed. 2) 2020, ISBN 978-91-89167-31-5. Dostupné na [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info)."

\*S přihlédnutím k požadavkům časopisu

## Předmluva

Příručka poskytuje praktické pokyny pro odhad nejistoty vzorkování ve formátu příručky Nordtest TR. Příručka je výtahem a vychází ze zásad, metod a textu mezinárodního dokumentu *Pokyn Eurachem pro odhad nejistoty měření vyplývající z odběru vzorků*. Pokyn Eurachem je rozsáhlejší a zabývá se podrobněji teorií a uvádí další příklady. V roce 2019 Eurachem vydal revidované vydání, a proto je revidována také příručka Nordtest.

Hlavní změny v tomto druhém vydání jsou:

- možné použití *nevyvážené strategie* k odhadu nejistoty odběru vzorků, které je nákladově efektivnější, je zmíněno v oddílu 6;
- podrobná diskuse v oddílu 7 o příspěvcích nejistoty, které jsou zahrnuty a zanedbávány v této příručce v rámci použití experimentální strategie;
- úvod v oddíle 9.6 k použití logaritmicky transformovaných dat a faktoru nejistoty,  $^F U$ , pro práci s rozšířenou nejistotou vyšší než 30 %;
- doporučený software (v Excelu) RANOVA, který lze použít pro ANOVA výpočty;
- aktualizace definic a odkazů podle aktuálních mezinárodních dokumentů a literatury.

Cílem této příručky je poskytnout soubor nástrojů pro výpočet a kontrolu nejistoty odběru vzorků. Záměrem je zpřístupnit tyto nástroje a porozumění jejich použití i mimo svět analytické chemie, ačkoli základní principy, které se používají, z analytické chemie pocházejí. Doufáme, že toho bude dosaženo, ale pokud ne, připomeňme si, že statistika se obecně zdá být komplikovanější, než ve skutečnosti je...

## Jak používat příručku

Tato příručka byla připravena jako pomůcka pro ty, kteří chtějí znát a kontrolovat nejistotu části svých výzkumných, monitorovacích nebo kontrolních programů týkající se vzorkování.

Podklady, teorie a principy jsou popsány v textových částech a vypracované příklady jsou uvedeny jako přílohy. Důraz v textových částech je kladen na jednoduché vysvětlení, přičemž textová pole poskytují konkrétní vodítka a zdůvodnění postupů. Obrázky ilustrují problematiku a příklady v okýnkách ukazují principy a výpočty:

Oddíl 1 je popisem předmětu příručky;

Oddíl 2 uvádí seznam použitých zkratk a symbolů;

Oddíly 3 a 4 pojednávají o odběru vzorků jako součásti procesu měření s účelem a požadavkem na definovanou kvalitu;

Oddíl 5 popisuje zdroje chyb a nejistoty při odběru vzorků;

Oddíl 6 popisuje experimentální strategie (modely) použité pro odhad nejistoty vzorkování jakož i nejistoty měření;

Sekce 7 pojednává o tom, které příspěvky k nejistotě měření jsou zahrnuty a které opomíjeny u experimentální strategie;

Oddíl 8 popisuje, jak lze navrhnout validaci a řízení kvality u odběru vzorků;

Oddíl 9 je hlavní částí a zde uvádíme statistické metody, které umožňují výpočet nejistoty vzorkování, měření a analýzy.

Příklady v přílohách ilustrují použití různých statistických metod a nástrojů a umožňují provádět všechny kroky výpočtů. Ačkoli jsou uvedeny příklady pro konkrétní matrice (podzemní voda, železná ruda, dětská výživa a odpadní voda), uváděné přístupy jsou široce použitelné.

| <b>Příloha</b> | <b>Matrice</b>   | <b>Aplikace</b>  | <b>Validace<br/>vzorkování</b> | <b>QC</b> | <b>Strategie</b>                 | <b>Výpočty</b>       |
|----------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------|
| A              | Podzemní<br>voda | Monitorová<br>ní | X                              | X         | Vyvážené<br>dvojitě<br>rozdělení | Relativní<br>rozpětí |
| B              | Železná ruda     | Výroba           | X                              | –         | Vyvážené<br>trojitě<br>rozdělení | Absolutní<br>rozpětí |
| C              | Dětská strava    | Dozor            | X                              | X         | Vyvážené<br>dvojitě<br>rozdělení | ANOVA                |
| D              | Odpadní<br>voda  | Dozor            | –                              | –         | Časová<br>řada                   | Variografie          |

V příloze E je uvedena terminologie vzorkování použitá v této příručce. Pro obecnou terminologii měření viz VIM [16] a termíny používané v analytické chemii viz Pokyn Eurachem o terminologii [35].

# Obsah

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>1</b> | <b>Cíl příručky</b>  | <b>63</b>  |
| <b>2</b> | <b>Zkratky a symboly</b>   | <b>65</b>  |
| <b>3</b> | <b>Vzorkování v procesu měření</b>                                       | <b>67</b>  |
| <b>4</b> | <b>Účel vzorkování a požadavky na kvalitu</b>                            | <b>69</b>  |
| 4.1      | Účel vzorkování  | 69         |
| 4.2      | Objekt vzorkování  | 69         |
| 4.3      | Požadavky na kvalitu   | 70         |
| <b>5</b> | <b>Pojmy chyba a nejistota při měření</b>                                | <b>73</b>  |
| 5.1      | Zdroje nejistoty   | 73         |
| 5.2      | Systematické a náhodné vlivy   | 74         |
| 5.3      | Odhad nejistoty odběru vzorků  | 76         |
| 5.4      | Standardní a rozšířená nejistota   | 77         |
| <b>6</b> | <b>Replikátní strategie pro odhad nejistoty vzorkování</b>               | <b>78</b>  |
| <b>7</b> | <b>Příspěvky nejistoty u replikátní strategie</b>                        | <b>80</b>  |
| <b>8</b> | <b>Zásady zajišťování kvality při odběru vzorků</b>                      | <b>82</b>  |
| 8.1      | Požadavky na kompetenci  | 82         |
| 8.2      | Zásady pro validaci a řízení kvality vzorkování                          | 82         |
| 8.3      | Dokumentace  | 85         |
| <b>9</b> | <b>Výpočty</b>   | <b>87</b>  |
| 9.1      | Strategie výpočtu  | 87         |
| 9.2      | Statistika rozpětí   | 88         |
| 9.3      | Strategie jednoduchého dělení a statistika relativního rozpětí           | 88         |
| 9.4      | Strategie dvojitého dělení a statistika rozpětí                          | 89         |
| 9.5      | Strategie dvojitého dělení a ANOVA                                       | 90         |
| 9.6      | Data transformovaná logaritmicky a $FU$                                  | 95         |
| 9.7      | Variografie  | 96         |
|          | <b>Příloha A Podzemní voda</b>   | <b>101</b> |
|          | <b>Příloha B Železná ruda</b>  | <b>109</b> |
|          | <b>Příloha C Vitamín A v dětské ovesné kaši</b>                          | <b>115</b> |
|          | <b>Příloha D Elektrická konduktivita v průmyslových odpadních vodách</b> | <b>127</b> |
|          | <b>Příloha E Terminologie</b>  | <b>135</b> |
|          | <b>Literatura</b>  | <b>140</b> |

## 1 Cíl příručky

Cílem této příručky je vysvětlit podrobnými praktickými příklady některé z metod dostupných pro 1) odhad nejistoty měření pro *předdefinovaný postup odběru vzorků* a 2) odhad nejistoty měření výsledků pomocí tohoto postupu odběru vzorků a následné analýzy. Příklady poskytují posouzení, zda nejistota náležící danému postupu odběru vzorků odpovídá účelu, tj. splňuje předem definované požadavky. Příručka dále poskytuje návrhy pro strategie validace vzorkování a řízení kvality.

Ačkoli příklady v přílohách jsou uvedené pro omezený výběr materiálů, jsou tyto metody obecně použitelné pro většinu matic.

Poznámka: Tato stránka je ponechána záměrně prázdná.



## 2 Zkratky a symboly

V této příručce se vyskytují následující zkratky, akronymy a symboly.

|         |   |
|---------|---|
| AMC     | Analytical Method Committee, součást UK Royal Society of Chemistry          |
| ANOVA   | Analýza rozptylu  |
| BIPM    | Mezinárodní úřad pro váhy a míry  |
| CEN     | Evropský výbor pro normalizaci  |
| CRM     | certifikovaný referenční materiál   |
| FAPAS   | obchodní název subjektu, který organizuje mezinárodní zkoušení způsobilosti |
| GUM     | Pokyn pro vyjádření nejistoty měření ISO                                    |
| HPLC    | Vysokoučinná kapalinová chromatografie                                      |
| ICP-AES | Atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem                   |
| IEC     | Mezinárodní elektrotechnická komise   |
| ISO     | Mezinárodní organizace pro normalizaci                                      |
| IUPAC   | Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii                                 |
| JCGM    | Společný výbor pro pokyny v metrologii                                      |
| LOD     | Mez detekce   |
| LOQ     | Mez stanovitelnosti   |
| NIFES   | Národní institut pro výživu a výzkum mořských produktů                      |
| NIST    | Národní ústav pro standardy a technologie                                   |
| PT      | Zkoušení způsobilosti   |
| QA      | Zajišťování kvality   |
| QC      | Řízení kvality  |
| RANOVA  | Robustní analýza rozptylu   |
| XRF     | Rentgenová fluorescence   |

## Symbols

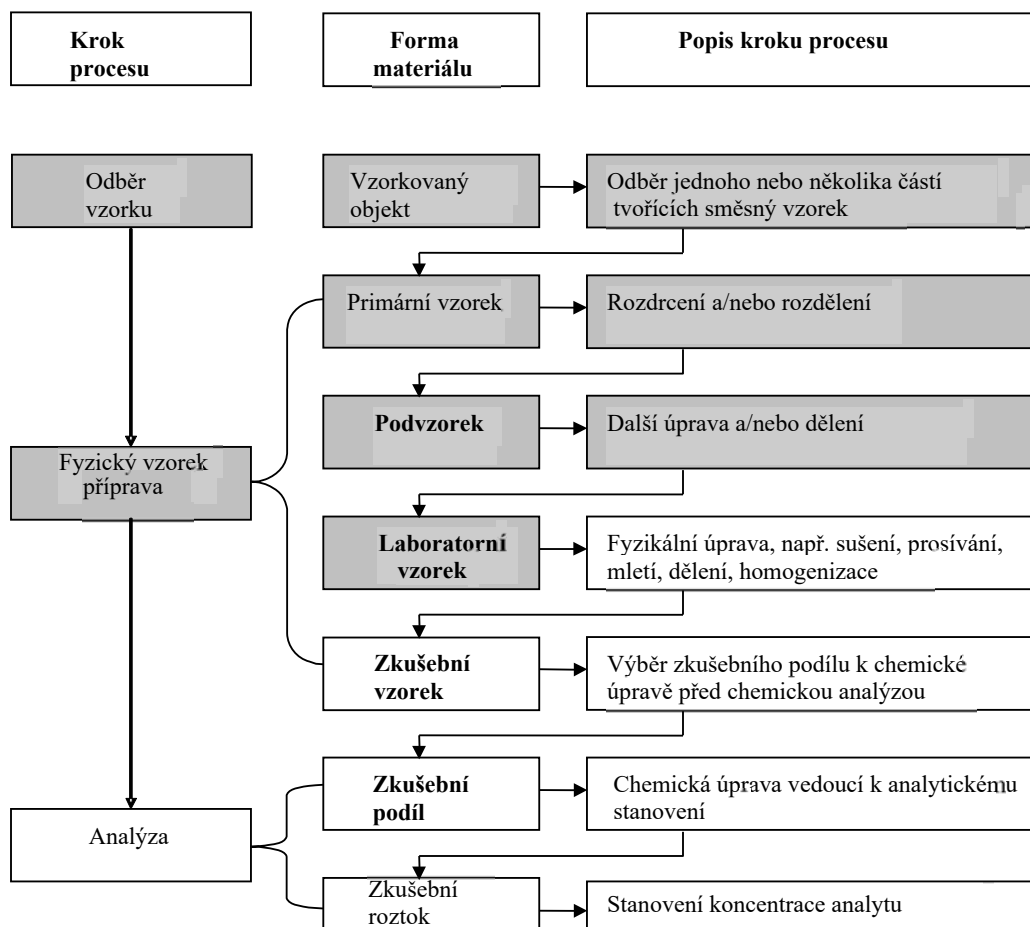
|                 |   |
|-----------------|---|
| $CV$            | Variační koeficient – RSD v %   |
| $D$             | Absolutní rozpětí z rozdílu   |
| $D_{anal}$      | Absolutní rozpětí z rozdílu analýz  |
| $D_{meas}$      | Absolutní rozpětí z rozdílu měření  |
| $D_{(\bar{x})}$ | Absolutní rozdíl mezi hodnotou a střední hodnotou                             |
| $d$             | Relativní rozpětí z rozdílu   |
| df              | Stupně volnosti (df)  |
| $n$             | Počet měření  |
| RSD             | Relativní směrodatná odchylka   |
| $R_w$           | Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost (mezilehlá preciznost)                   |
| $s$             | Směrodatná odchylka naměřených hodnot ( $x_i$ )                               |
| $s_{log}$       | Směrodatná odchylka hodnot $\log(x_i)$  |
| $s^2$           | Rozptyl   |
| $s_{anal}$      | Analytická opakovatelnost   |
| $s_{meas}$      | Opakovatelnost měření   |
| $s_{samp}$      | Opakovatelnost vzorkování   |
| SS              | Součet čtverců ve výpočtech ANOVA   |
| $SS_{anal}$     | Součet čtverců ve skupině – analýza   |
| $SS_{meas}$     | Součet čtverců mezi skupinami – měření  |
| $u$             | Standardní nejistota  |
| $u_{anal}$      | Nejistota analýzy   |
| $u_{meas}$      | Nejistota měření  |
| $u_{samp}$      | Nejistota vzorkování  |
| $U$             | Rozšířená nejistota při 95% konfidenční úrovni, $U = 2 \cdot u$ ,             |
| $^F U$          | Faktor nejistoty na 95% konfidenční úrovni                                    |
| $V$             | Celková variabilita mezi vzorky – použitá ve variografii                      |
| $x_i$           | Naměřená hodnota  |
| $\bar{x}$       | Průměr  |
| $x_{ijk}$       | Měřená hodnota pro objekt nebo sérii ( $i$ ), vzorku ( $j$ ) a dělení ( $k$ ) |

### 3 Vzorkování v procesu měření

*V tomto oddílu popisujeme možné kroky měřicího procesu*

Kompletní proces měření, počínající primárním odběrem a končící analytickým stanovením znázorňuje, Obrázek 1. . Proces obsahuje mnoho kroků včetně transportu a uchování vzorků. Každý krok představuje příspěvek k nejistotě měření.

Kroky procesu odběru vzorku (vzorků) z objektu odběru vzorků a provedení fyzické přípravy vzorku (stínované rámečky) jsou obecně považovány za součást odběru vzorků a jsou prováděny před dodáním vzorku ke dveřím laboratoře. Rozsáhlejší přehled je uveden v příručce Eurachem [24].



**Obrázek 1.** Schematický diagram typického procesu měření včetně odběru vzorku, fyzické přípravy vzorku (včetně transportu) a analýzy

Poznámka: Tato stránka je ponechána záměrně prázdná.

## 4 Účel vzorkování a požadavky na kvalitu

*V tomto oddílu najdete pokyny, jak zahrnout nejistotu vzorkování při plánování vašeho vzorkovacího programu*

### 4.1 Účel vzorkování

Hlavním účelem většiny měření je umožnit činit rozhodnutí. Spolehlivost těchto rozhodnutí závisí na znalostech o nejistotě výsledků měření. Nejistotu při měření lze popsat tak, že se skládá ze dvou složek: 1) nejistoty odvozené ze vzorkování objektu, hmoty materiálu (jako je plocha půdy nebo šarže potravin) a použití těchto vzorků k reprezentaci celého vzorkovaného objektu a 2) nejistoty odvozené z analytického procesu. Pokud se nejistota měření podcení, například nebere-li se v úvahu odběr vzorků, může dojít ke špatným rozhodnutím s velkými finančními důsledky a následky pro zdraví a životní prostředí. Z tohoto důvodu je nezbytné, aby pro odhad všech nejistot pramenících z různých částí procesu měření existovaly efektivní postupy. Mezi ně musí patřit nejistoty vyplývající z každého relevantního odběru vzorků a jejich fyzikální přípravy, jakož i variabilita vyplývající z heterogenity materiálu a z chemické analýzy – viz další oddíl 7.

### 4.2 Objekt vzorkování

Na základě účelu měření je třeba definovat vzorkovaný objekt, tj. co je třeba charakterizovat, například vyprodukovanou šarží materiálu, půdu na kontaminovaném místě atd. Je důležité správně definovat objekt vzorkování; např. včetně toho, kde a kdy chceme měřit. Pokud v měřené vlastnosti dochází k variabilitě v čase, jsou možné různé cíle odběru vzorků, například koncentrace kontaminantů na výstupu z továrny v době odběru vzorků nebo průměrná koncentrace kontaminantů na výstupu za rok. Příklady definovaných cílů odběru vzorků jsou uvedeny v příkladech v přílohách.

Definice cíle vzorkování se stává ještě důležitější, když bereme v úvahu nejistotu měření. Stále je mnoho výsledků měření prezentováno koncovému uživateli bez jakéhokoli zmínky o nejistotě, tj. pouze jako číslo  $x$ . Trendem je však prezentovat výsledek,  $X$ , jako hodnotu měření,  $x$ , s přidruženou rozšířenou nejistotou,  $U$ , na definované konfidenční hladině danou koeficientem rozšíření, viz také oddíl 5.4:

$$X = x \pm U \quad (1)$$

Koncový uživatel bude velmi přirozeně interpretovat tento interval jako koncentraci ve vzorkovaném výchozím materiálu čili pro objekt vzorkování. V tomto pohledu nejistota,  $U$ , zahrnuje veškeré nezbytné zohlednění heterogenity ve výchozím materiálu. Analytik naopak může odkazovat na koncentraci a nejistotu ve vzorku dodaném do laboratoře, tj. v laboratorním vzorku. Z pohledu metrologie jsou oba názory odlišné proto, že bereme v úvahu rozdílné měřené veličiny, tj. veličiny, které jsou předmětem měření. Jeden pohled zvažuje koncentraci ve vzorkovaném objektu a druhý koncentraci v laboratorním vzorku.

Těmto nejednoznačným výkladům se lze vyhnout pouze řádnou specifikací měřené veličiny. Příklady v této příručce začínají specifikací měřené veličiny, která zahrnuje:

- objekt vzorkování – specifikace v prostoru a čase pro materiál, který má být charakterizován;
- parametr nebo analyt – např. elektrickou konduktivitu nebo hmotnostní koncentraci rozpuštěného železa, Fe;
- jednotku a formát pro uvádění – např. % uváděné v sušině (105 °C, 2 h).

Zde je třeba připomenout, že zatímco heterogenita v čase a/nebo prostoru v rámci vzorkovaného objektu přispívá k nejistotě odběru vzorků, je často stejně užitečné mít odhad variability mezi objekty, tj. odchylek v důsledku heterogenity mimo prostorovou

a časovou definici vzorkovaného objektu. V přílohách se meziobjektová variabilita udává v souhrnné tabulce jako *CV*.

### 4.3 Požadavky na kvalitu

V závislosti na účelu měření je nutné stanovit požadavky na požadovanou kvalitu měření, tedy jakou nejistotu měření je možno považovat za přijatelnou. Příklady požadavků uvádí okénko 1.

#### Okénko 1 Jaké požadavky na kvalitu by mohly být vhodné

Informace, které požadujeme, mohou být *kvalitativní*:

- odběr vzorků ze šarže balení nátěru pro určení barvy; tj. zda barva nátěru odpovídá informacím na etiketě;

nebo *kvantitativní*:

- odběr vzorku z proudu odpadní vody pro ujištění, že koncentrace látky ve vodě nepřekračuje maximální dovolenou mez.

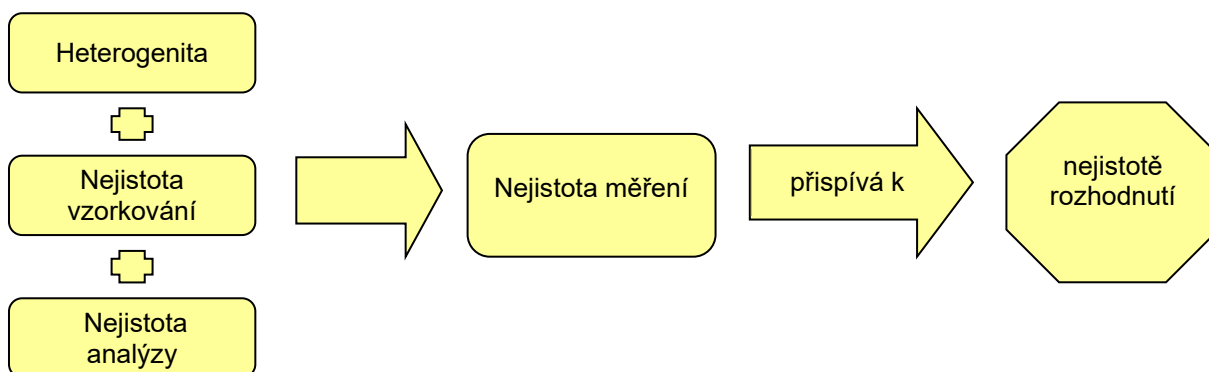
U *kvantitativních* informací potřebujeme znát, jak dobře informace popisuje vzorkovaný objekt: Zákonná maximální dovolená koncentrace dané látky je stanovena určitou hodnotou. Nejprve si potřebujeme ověřit, zda tato představuje průměrnou hodnotu v čase (např. roční průměrnou koncentraci) nebo zda nemá nikdy překročit danou hodnotu, protože to bude mít vliv na četnost odběru vzorků.

Jestliže mez představuje celkovou obsaženou hmotnost, musíme také změřit průtok odpadní vody. Také musí být zkoumána a zvažována nehomogenita odpadní vody. Jestliže budeme odebírat jednotlivé vzorky v určitých intervalech, musíme také vědět, zda se koncentrace mění s časem. To znamená, že potřebujeme znát, kvantitativně, jak dobře odebraný vzorek popisuje vzorkovaný objekt.

Budeme se předem rozhodovat, jak dobře musí odebrané vzorky popisovat objekt, který zkoumáme: můžeme přijmout kvantitativní informace s 20 % nejistotou – čímž riskujeme falešné popluchy – nebo potřebujeme menší nejistotu? Snad můžeme dokonce akceptovat větší nejistotu, zvláště pokud víme, že měřená úroveň je hluboko pod limitem.

Objekt vzorkování, který studujeme, není homogenní a jeho vlastnosti se liší a jak vzorkování, tak analýza jsou spojeny s nejistotou. Tato nejistota výsledku měření úzce souvisí s rozhodováním, Obrázek 2. . Proto musíme vždy definovat, s jakou jistotou musí být rozhodnutí učiněno, a kontrolovat, zda je jistoty rozhodnutí dosaženo prostřednictvím kvantitativního odhadu nejistoty měření zahrnujícího všechny kroky v řetězci.

V důsledku toho musí být vždy provedena definice cílů měření (proč), musí být definován objekt (co, kde a kdy) a musí být kvantitativně definována požadovaná spolehlivost rozhodování. Na základě toho mohou být stanoveny požadavky na kvalitu, které jsou vhodné pro daný účel, tj. ani nadměrné (příliš drahé), ani nedostatečné (slibně levné).



**Obrázek 2.** Řetězec nejistoty a rozhodování – vzorkování (včetně heterogenity) a analýza přispívají k nejistotě měření

Mezi příklady cílů měření patří:

- kontrola mezí, jako jsou specifikace produktu, normy environmentální kvality (EQS), maximální úrovně kontaminujících látek (MCL) nebo maximální limity reziduí (MRL);
- zkoumání trendů (změny v čase) nebo distribucí (změny v prostoru).

Požadavky na kvalitu jsou v mnoha případech stanoveny jako kvalita analýz, například:

- pro provádění rámcové směrnice o vodě: mez stanovitelnosti (LOQ) musí být  $\leq 30\%$  limitu (NEK) nebo nižší a rozšířená nejistota musí být  $\leq 50\%$  limitu nebo nižší [1];
- pro kontrolu obsahu cínu v konzervách v EU: mez detekce (LOD) pod 5 mg/kg, mez stanovitelnosti (LOQ) pod 10 mg/kg, výtěžnost 80 % – 105 % a HORRAT<sub>R</sub> – hodnota [2,3] (požadavek na preciznost mezi laboratořemi) menší než 1,5 v mezilaboratorní studii metody [4];
- pro kontrolu životního prostředí v Dánsku: maximální směrodatná odchylka při nízkých koncentracích, maximální CV a maximální vychýlení (bias) při vyšších koncentracích, hodnoty stanovené individuálně a pro jednotlivé třídy kvality [5].

Konvenčně byly použity arbitrární požadavky na kvalitu, například:

- Mez detekce (LOD) pod 10 % limitu, směrodatná odchylka opakovatelnosti lepší než 5 %, vychýlení menší než 20 % a všechna měření v lineárním rozsahu [6].

Je zřejmé, že tyto požadavky zahrnují pouze analytickou nejistotu. Pokud se chceme ujistit, že rozhodnutí lze učinit s definovanou jistotou, základním požadavkem je splnění požadavku na kvalitu měření (vzorkování + analýza). To znamená, že musíme stanovit požadavky na kvalitu i pro odběr vzorků. Komplikujícím faktorem je, že nejistota požadovaná ke splnění cíle měření závisí na průměrné koncentraci a limitu, který má být uplatňován, viz okénko 2.

## Okénko 2 Jak můžeme stanovit požadavky na kvalitu z požadované jistoty rozhodování

Cílem měření bylo rozhodnout, zda deponie půdy je kontaminována, tj. zda se u ní překračuje maximální úroveň kontaminantů (MCL, zde nastavena na 100 jednotek), a musí být odstraněna. Požadovaná jistota rozhodnutí byla 95 %. Objektem byla deponie půdy.

Výsledek měření se musí lišit od MCL minimálně o 2násobek<sup>1</sup> standardní nejistoty<sup>2</sup>, aby bylo možné s jistotou 95 % zjistit, že se průměr liší od MCL, viz oddíl 5.4.

Výsledek měření byl na 80 jednotkách (80 % MCL) a bylo tedy možné akceptovat standardní nejistotu 10 jednotek při zachování požadované jistoty rozhodnutí.

Analytická nejistota byla 4 jednotky (*CV* 5 %), a to ponechalo prostor pro nejistotu vzorkování 9,2 jednotek (*CV* 11 %) při zachování celkové

nejistoty pod požadovanou hodnotou 10 (*CV* 12 %)<sup>3</sup>.

Pokud by měření činilo 50 jednotek, mohla by být přijata standardní nejistota 25 jednotek a se stejnou relativní analytickou nejistotou (5 %) by to vyžadovalo nejistotu vzorkování ne více než 24,9 jednotek nebo téměř 50 %. To by umožnilo odebrat podstatně méně podvzorků než při měření 80 jednotek při zachování požadované jistoty rozhodování.

Tímto přístupem bylo možné stanovit požadavky na kvalitu měření s ohledem na cíl měření, požadovanou jistotu rozhodnutí a předpokládanou koncentraci kontaminantu. Mohly být stanoveny požadavky pro různé kroky procesu měření a mohly být stanoveny tak, aby odrážely přijatelnou nejistotu.

<sup>1</sup> Ve skutečnosti lze použít koeficient 1,65 pro účel 95% jednostranného statistického testu.

<sup>2</sup> Nejistotu lze vyjádřit jako standardní nebo rozšířenou nejistotu v tomto okénku se pojednává o úrovni standardní nejistoty.

<sup>3</sup>  $10 = \sqrt{9,2^2 + 4^2}$



## 5 Pojmy chyba a nejistota při měření

V tomto oddílu popisujeme a diskutujeme různé zdroje a povahu chyb, které přispívají k celkové nejistotě měření, včetně uvedení do toho, jak je lze odhadnout a vyjádřit

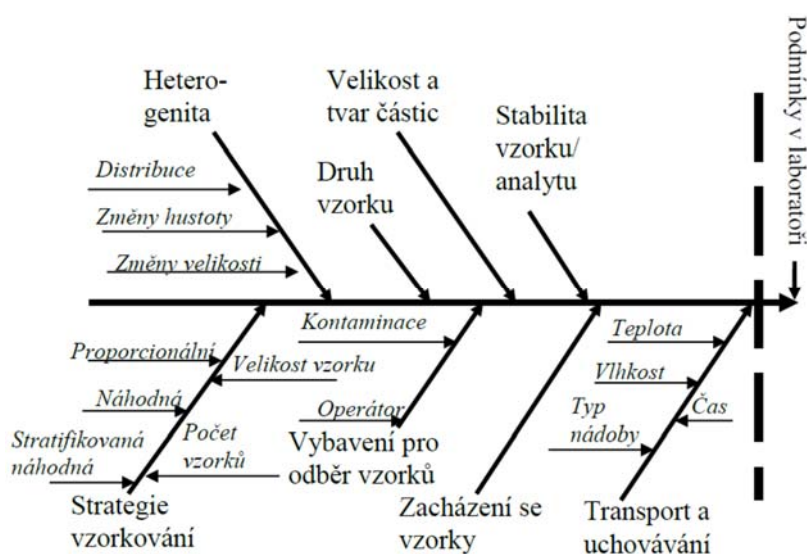
### 5.1 Zdroje nejistoty

Nejistota pochází z různých zdrojů, které lze kategorizovat různými způsoby. Zdroje nejistoty z analýz jsou dobře prostudovány, ale menší pozornost byla soustředěna na nejistotu z odběru vzorků. V tabulce 1 jsou uvedeny některé zdroje nejistoty při odběru a přípravě vzorků.

Tabulka 1 Některé zdroje nejistoty při odběru a přípravě vzorků.

| Odběr vzorku   | Příprava vzorku                             |
|--|---|
| Heterogenita (či nehomogenita)   | Účinky homogenizace a/nebo odběru podvzorků |
| Vlivy specifické strategie vzorkování (např. náhodná, stratifikovaná náhodná, proporcionální atd.) | Sušení                                      |
| Vlivy pohybu výchozího média (zejména třídění podle hustoty nebo velikosti částic)                 | Mletí                                       |
| Fyzikální vlastnosti výchozího materiálu (pevný, kapalný, plyný)                                   | Rozpouštění                                 |
| Vlivy teploty a tlaku  | Extrakce                                    |
| Vliv procesu odběru vzorků na složení, např. diferenciální adsorpce ve vzorkovacím systému.        | Kontaminace                                 |
| Kontaminace  | Derivatizace (chemické vlivy)               |
| Přeprava a uchování vzorku   | Chyby ředění                                |
|  | (Pre)koncentrace                            |
|  | Speciální efekty                            |

Zdroje, o nichž se předpokládá, že přispívají k nejistotě, jsou často prezentovány v *diagramu příčin a následků*. Typický příklad je uveden na obrázku 3. Zkoumání zdrojů nejistoty může být užitečnou pomocí při identifikaci těch kroků v procesu měření, které by mohly přispívat k celkové nejistotě měření – viz okénko 3.



Obrázek 3. Diagram příčin a následků – zdroje přispívající k nejistotě vzorkování

### Okénko 3 Jak můžeme pomocí zkoumání zdrojů nejistoty vybrat správné místo pro uskutečnění akce

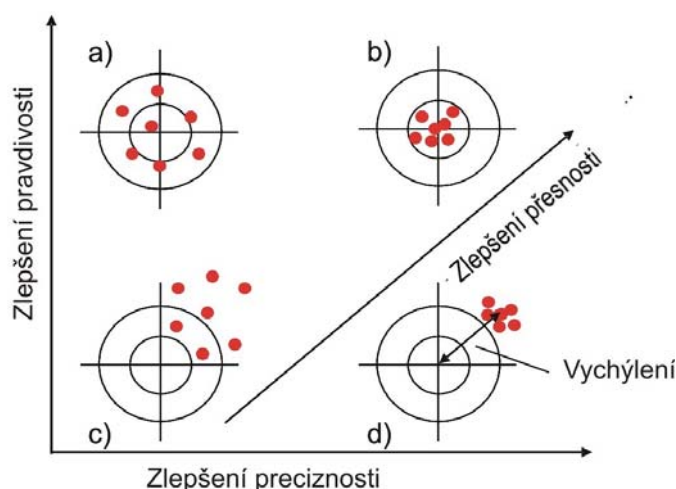
U skládky kontaminované půdy, jak je popsáno v okénku 2, se ukázalo, že standardní nejistota odběru vzorků  $s_{\text{samp}}$  je příliš vysoká, aby splňovala požadavek na kvalitu. Měření bylo 80 jednotek, ale nejistota měření byla 25 jednotek, nikoliv 10 jednotek, jak bylo požadováno. Pomocí strategie replikovaného vzorkování, oddíl 6, bylo prokázáno, že nadměrná nejistota pocházela ze vzorkování (24,7 jednotek), nikoli z analýzy (4,0 jednotek). Bližší zkoumání distribuce kontaminantů v deponiích ukázalo, že kontaminace kolísala s hloubkou kvůli ochuzení v důsledku odpařování a vyluhování v horních 25 centimetrech.

Vzhledem k tomu, že vzorkování bylo původně provedeno pomocí jednoduchého 50 cm jádrového vzorkovače, vedla tato heterogenita k vysoce variabilním vzorkům odebraným z různých pozic v deponiích v různých hloubkách. Znalost příčiny nadměrné nejistoty měření umožnila navrhnout postup vzorkování v celém průřezu vzorkované deponie, odebrané pro homogenizaci, rozdělení a přípravy podvzorků, který by mohl poskytnout požadovanou nižší nejistotu vzorkování 10 jednotek [7].

## 5.2 Systematické a náhodné vlivy

Pojmy systematické vlivy (týkající se pravdivosti) a náhodné vlivy (týkající se preciznosti) ilustrované na Obrázek jsou většinou čtenářů známé z terminologie používané v publikacích o odhadu nejistoty měření. Nejvyšší přesnost (nejmenší nejistotu měření) lze dosáhnout v případě b) obrázku 4, kdy jednotlivé výsledky jsou všechny co nejbližší referenční hodnotě. V případech a) a b) se neprojevuje výrazné vychýlení (bias), jelikož všechny výsledky jsou soustředěny kolem středu terče. Avšak preciznost je horší v případě a), protože výsledky jsou rozprostřeny do větší šíře. Preciznost u případě d) je podobná jako u b). Avšak v případě d) je významné vychýlení, protože všechny výsledky jsou vzdáleny od referenční hodnoty. Přesnost je nejhorší u případě c), jelikož výsledky jsou rozptýleny do šíře a posunuty do pravé části terče.

Nejistoty způsobené v kroku odběru vzorků lze rozdělit do dvou stejných kategorií, z nichž každá je způsobena definovanou sadou zdrojů. Obecně lze říci, že systematické efekty je obtížné kvantifikovat, ale často je možné se jim vyhnout, zatímco náhodné efekty je snazší kvantifikovat, ale těžší se jim vyhnout. Metody pro odhad nejistoty vzorkování popsané v této příručce obecně kvantifikují pouze náhodné vlivy.



**Obrázek 4.** „Zásahy“ terče představují jednotlivé výsledky měření; referenční hodnota leží ve středu terče, se svolením EURACHEM [35]

*Systematické vlivy* při vzorkování mohou být způsobeny heterogenitou vzorkovaného objektu v kombinaci s neschopností postupu vzorkování tuto heterogenitu správně odrážet. Heterogenitu lze postupně rozdělit na 1) *inherentní heterogenitu* materiálu, způsobenou např. odlišnou velikostí, tvarem a složením částic v pevném vzorku nebo různými molekulami v kapalných vzorcích, a na 2) *distribuční heterogenitu* způsobenou např. špatným promícháním, které může umožnit, aby se částice nebo molekuly různých charakteristik segregovaly ve vzorkovaném objektu. Zjevným příkladem jsou částice v proudu vody, které mají tendenci se usazovat, pokud není proud neustále a správně míchán, nebo dvě kapaliny, které se nemísí, např. olej ve vodě. Systematické vlivy by měly být vždy zohledněny u pevných vzorků a vod bohatých na částice. V kapalinách může být nutné po odběru vzorku stabilizovat analyt, aby se zabránilo systematickým vlivům.

I když je obtížné systematické vlivy kvantifikovat, jak je uvedeno výše, můžeme je několika způsoby snížit:

- zvolit metody vzorkování a vzorek, které odpovídají vzorkovanému objektu a jeho vlastnostem (viz okénko 4), jako např. velikosti a distribuci velikosti částic, heterogenitě objektu, jeho vrstvení, nestabilitě analytu atd.;
- zvětšit velikost vzorku. Je zřejmé, že pokud vzorkujeme a analyzujeme celý objekt, zbavíme se také systematických vlivů. Téměř ve všech případech je to nemožné a/nebo nepraktické, ale zvětšení velikosti vzorku poskytne lepší reprezentaci celého objektu;
- mletím pevných materiálů. Snížení velikosti částic buď celého objektu nebo odebrání relativně velkého vzorku, jeho rozdrcení a posléze odebrání podvzorku, může snížit systematické vlivy;
- mícháním. Tím se sníží segregace. Míchání lze použít jak u pevných vzorků, tak u kapalných vzorků, např. v proudu, výběrem místa vzorkování, kde je proud správně promícháván. Je však třeba poznamenat, že v některých zvláštních případech může míchání vyvolat segregaci. V těchto případech je třeba se míchání vyhnout;
- vlivy na složení vzorku způsobené chemicky a/nebo mikrobiologicky indukovanými změnami během skladování nebo přepravy před analýzou.

*Náhodné vlivy* se snáze kvantifikují a lze je minimalizovat. Jsou způsobeny hlavně změnami ve složení vzorku v prostoru nebo v čase, změnami, které mohou být buď cyklické, nebo necyklické. Náhodné vlivy mohou být dále způsobeny změnami:

- postupu odběru vzorků, např. pokud se používají odlišné postupy;
- postupu odběru vzorků nebo manipulace se vzorkem, např. způsobené účastí různých osob;
- ve vzorkovacím zařízení a způsobu jeho fungování.

Nejvíce jasným přístupem, jak snížit náhodné vlivy, je zvýšení počtu odebraných vzorků, což následně povede k menší směrodatné odchylce průměrného výsledku. Ekvivalentním přístupem je zvýšení počtu dílčích vzorků nebo náběrů provedených k přípravě jednoho směsného vzorku pro zkoumání.

Pečlivé prozkoumání variability v čase a prostoru, provedené jako součást validace postupu vzorkování, je potřebné pro volbu správné frekvence vzorkování nebo prostorového rozložení pro daný požadavek na kvalitu. Četné odebírání vzorků bude nejen dražší, ale nemusí nutně poskytnout více informací nebo lepší informace, a proto je třeba se mu vyhnout. Poznamenejme, že výše navrhané způsoby, jak snížit systematické vlivy, obecně také sníží náhodné vlivy u vzorkování. Účinky a příčiny systematických a náhodných chyb jsou dále popsány v [8].

#### Okénko 4 Jak mohou znalosti o typu chyby vzorkování pomoci při návrhu strategie vzorkování

Ukázalo se, že hlavním zdrojem nejistoty při měření kontaminantů pro řadu deponií půdy uvedených v okénku 2 byla proměnlivá koncentrace kontaminantů s hloubkou, tj. systematický vliv. Vzorkování nebo dílčí vzorkování zvýšeného

počtu replikátů by nesnížilo nejistotu, protože jeho účinek je u systematických chyb většinou omezený. Místo toho byl navržen vhodnější postup, jak je popsáno v okénku 3.

### 5.3 Odhad nejistoty odběru vzorků

Jak odběr vzorků, tak i analýza přispívají k nejistotě měření. Příspěvek nejistoty způsobený fyzikální přípravou, přepravou, skladováním vzorků atd. by měl být zahrnut do nejistoty odběru vzorků nebo analýzy. Náhodná část nejistoty je popsána směrodatnou odchylkou. Rozptyl měření  $s_{meas}^2$  je dán následující rovnicí:

$$s_{meas}^2 = s_{samp}^2 + s_{anal}^2 \quad (2)$$

Základním nástrojem pro odhad velikosti náhodné části nejistoty měření,  $s_{meas}$ , je opakování měření, tj. vzorkování stejného objektu a analýza vzorků.

Nejpraktičtější způsobem odhadu směrodatné odchylky vzorkování,  $s_{samp}$ , je experimentální strategie s dvojitým děleným replikátem (viz oddíl 6), kde  $s_{anal}$  lze získat z variability mezi analytickými replikáty.  $s_{samp}$  lze poté získat přeuspořádáním rovnice 2:

$$s_{samp} = \sqrt{s_{meas}^2 - s_{anal}^2} \quad (3)$$

#### Okénko 5 Příklad výpočtu směrodatné odchylky pro vzorkování

U deponií kontaminované půdy popsaných v okénku 2 byla zjištěna analytická směrodatná odchylka rovna 4 jednotkám a směrodatná odchylka měření 10 jednotkám ve studii s dvojitým dělením. Směrodatnou odchylku vzorkování lze pak zjistit pomocí rovnice 3.

$$s_{samp} = \sqrt{s_{meas}^2 - s_{anal}^2} = \sqrt{10^2 - 4^2} = 9,2$$

Systematické chyby (vychýlení, bias) nelze snadno získat, ale některé přístupy pro tento účel jsou uvedeny v tabulce 2. Pokud jde o stanovení vychýlení odpovídající vzorkování je to obtížnější úkol. Možné alternativní přístupy jsou:

- pokud je známa teoretická hodnota, např. z výroby, a je použita jako odhad pravé hodnoty, viz příloha C, nebo když je vzorkování prováděno na referenčním vzorkovaném objektu [9];
- když dva nebo více účastníků provádějí odběr vzorků a analýzu, porovnává se mezi vzorkaři, např. když výrobce i zákazník provádí odběr vzorků a analýzu stejné šarže materiálu, viz příloha B;
- při porovnávání výsledků s výsledky získanými pomocí podrobného referenčního postupu odběru vzorků, jako je např. odběr vzorků nátěrových prášků [10];
- zkoušení způsobilosti vzorkování [37].

**Tabulka 2 Příklady nástrojů pro odhad příspěvků nejistoty u vzorkování**

| <i>Náhodné (preciznost)</i>         | <i>Systematické (vychýlení, bias)</i>   |
|-------------------------------------|---|
| Replikátní<br>(opakované)<br>vzorky | Referenční vzorkovaný objekt<br>Programy zkoušení způsobilosti<br>pro odběr vzorků<br>Porovnání mezi metodami<br>Známa hodnota pro objekt<br>vzorkování<br>Postup referenčního vzorkování |

#### 5.4 Standardní a rozšířená nejistota

Standardní nejistota měření,  $u_{meas}$ , se vypočítá sloučením příspěvku ze vzorkování,  $u_{samp}$  a analýzy  $u_{anal}$ . Jak je uvedeno výše, v mnoha případech lze  $u_{samp}$  položit rovnu  $s_{samp}$  a  $u_{anal}$  lze získat z analytické laboratoře. Pak lze vypočítat  $u_{meas}$  :

$$u_{meas} = \sqrt{s_{samp}^2 + u_{anal}^2} \quad (4)$$

Rozšířenou nejistotu  $U$  jediného měření,  $x$ , lze vypočítat ze standardní nejistoty  $u$  za použití koeficientu rozšíření 2:

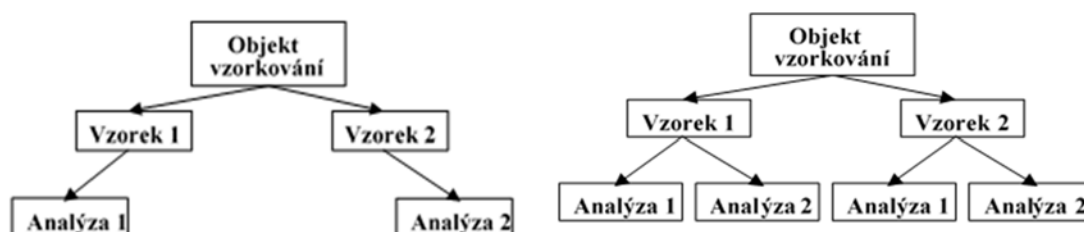
$$U = k \cdot u_{meas} = 2 \cdot u_{meas} \quad (5)$$

Tento přístup uvádění výsledku měření s přidruženou nejistotou poskytne konfidenční interval na úrovni přibližně 95 %. Tedy interval okolo měření, který bude zahrnovat „pravou, skutečnou hodnotu“ s 95% jistotou. Tato nejistota by měla v ideálním případě zahrnovat všechny kroky postupu od vzorkování k analýze a zahrnovat všechny významné náhodné a systematické vlivy.

## 6 Replikátní strategie pro odhad nejistoty vzorkování

*Tento oddíl pojednává o nejběžnějších návrzích experimentů, pomocí kterých lze odhadnout příspěvky ze vzorkování a analytických náhodných chyb k celkové nejistotě*

Základním principem replikátní strategie je použít stejný postup vzorkování dvakrát nebo vícekrát na stejný objekt nebo na různé objekty. Replikaci lze provést pomocí *jednoduché dělené strategie*, zejména pokud je analytická nejistota již dobře stanovena, protože se určuje pouze  $s_{\text{meas}}$ . U *strategie s dvojitým dělením* další kritické kroky, u kterých jsou vyžadovány informace o nejistotě, mohou být zkoumány samostatně, jako např.  $s_{\text{samp}}$  a  $s_{\text{anal}}$ . Strategii dvojitého dělení lze upravit/rozšířit tak, aby poskytovala informace o dalších příspěvcích, jako je např. dílčí odběr vzorků, konzervace, přeprava a skladování vzorků.



**Obrázek 5.** Principy replikované strategie s jednoduchým rozdělením (vlevo) a vyváženým dvojitým dělením (vpravo) (dvouúrovňová vnořená strategie)

Replikátní strategie je znázorněna na obrázku 5 pro strategii s *jednoduchým dělením* a pro strategii s *vyváženým dvojitým dělením*. Je třeba poznamenat, že dvojitě dělení může být dobře provedeno také u nevyvážené strategie, kde je dvakrát analyzován pouze jeden ze dvou vzorků [24]. To může být užitečná alternativa, pokud dominuje nejistota vzorkování a analytický krok je nákladný nebo časově náročný. Použití symbolů u replikátní strategie a výpočtu středního rozpětí je uvedeno v tabulce 3. Pro získání spolehlivého odhadu je potřeba alespoň osmi replikátů – čím vyšší je počet replikátů, tím lepší bude odhadovaná směrodatná odchylka.

**Tabulka 3 Symboly použité u replikátní strategie pro výpočet střední hodnoty rozpětí pro analýzu,  $\bar{D}_{anal}$  a pro měření  $\bar{D}_{meas}$**

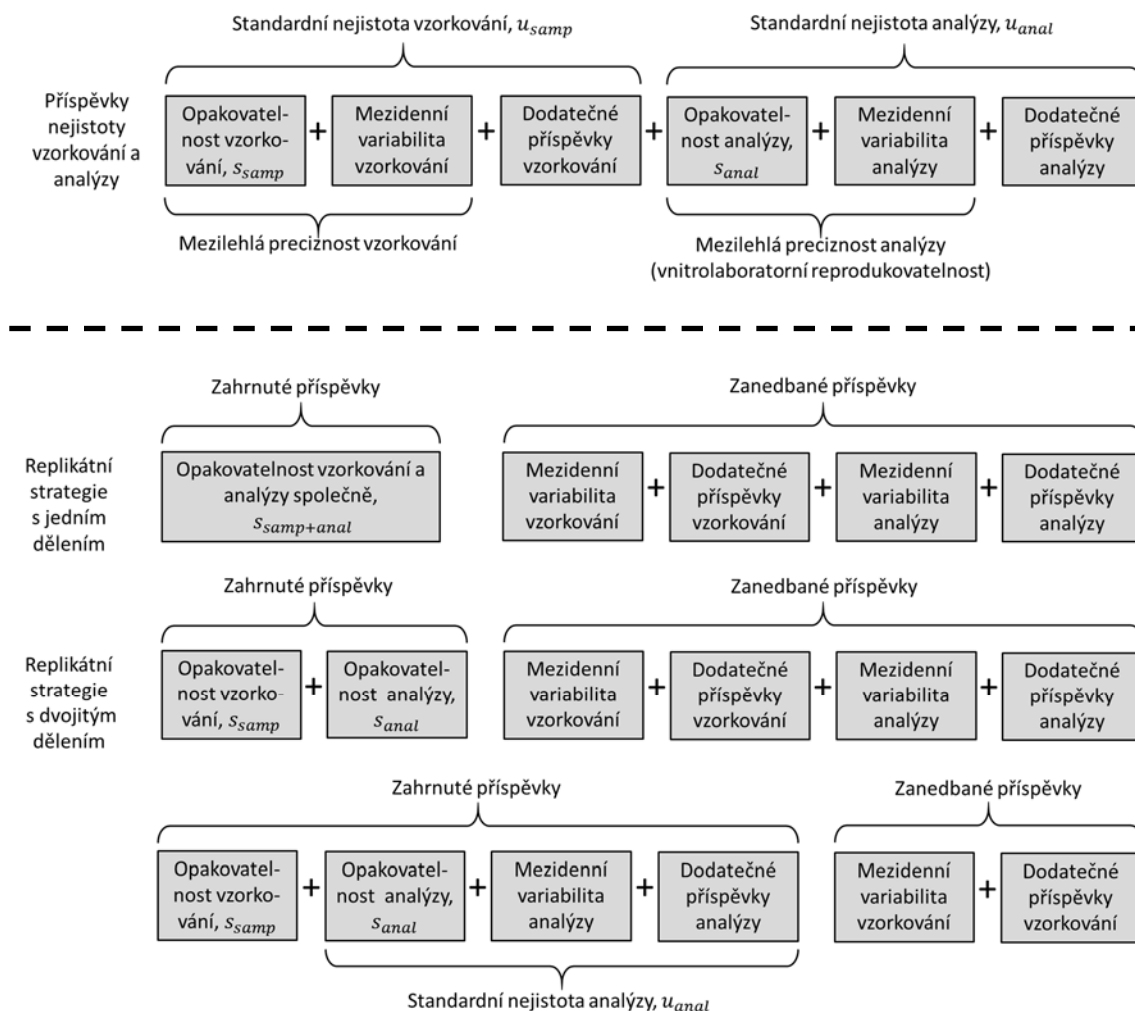
| Rep #                                | Vzorek 1  |           |  |                | Vzorek 2  |           |  |                |                                       |
|--------------------------------------|-----------|-----------|--|----------------|-----------|-----------|--|----------------|---------------------------------------|
|                                      | $x_{i11}$ | $x_{i12}$ | $D_{i1} =  x_{i11} - x_{i12} $                           | $\bar{x}_{i1}$ | $x_{i21}$ | $x_{i22}$ | $D_{i2} =  x_{i21} - x_{i22} $         | $\bar{x}_{i2}$ | $D_i =  \bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2} $ |
| <b>1</b>                             | $x_{111}$ | $x_{112}$ | $D_{11} =  x_{111} - x_{112} $                           | $\bar{x}_{11}$ | $x_{121}$ | $x_{122}$ | $D_{12} =  x_{121} - x_{122} $         | $\bar{x}_{12}$ | $D_1 =  \bar{x}_{11} - \bar{x}_{12} $ |
| <b>2</b>                             | $x_{211}$ | $x_{212}$ | $D_{21} =  x_{211} - x_{212} $                           | $\bar{x}_{21}$ | $x_{221}$ | $x_{222}$ | $D_{22} =  x_{221} - x_{222} $         | $\bar{x}_{22}$ | $D_2 =  \bar{x}_{21} - \bar{x}_{22} $ |
| <b>3</b>                             | $x_{311}$ | $x_{312}$ | $D_{31} =  x_{311} - x_{312} $                           | $\bar{x}_{31}$ | $x_{321}$ | $x_{322}$ | $D_{32} =  x_{321} - x_{322} $         | $\bar{x}_{32}$ | $D_3 =  \bar{x}_{31} - \bar{x}_{32} $ |
|                                      |           |           |  |                |           |           |  |                |                                       |
|                                      |           |           | $\bar{D}_{i1} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$                   |                |           |           | $\bar{D}_{i2} = \frac{\sum D_{i2}}{n}$ |                | $\bar{D}_{meas} = \frac{\sum D_i}{n}$ |
| <b>Analýza<br/>středního rozpětí</b> |           |           | $\bar{D}_{anal} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$ |                |           |           |  |                |                                       |

POZNÁMKA: Replikujte vyváženou strategii dvojitého dělení  $x_{ijk}$  pro tři cíle vzorkování (i). Pro každou replikaci cíle jsou odebrány dva vzorky (j) a z každého vzorku jsou odebrány dva zkušební podíly (k) pro analýzu.

## 7 Příspěvky nejistoty u replikátní strategie

V tomto oddílu popisujeme a diskutujeme příspěvky k nejistotě měření u replikátní strategie, jaké příspěvky jsou zahrnuty a které jsou zanedbávány.

Příspěvky nejistoty, které jsou zahrnuty do výpočtu nejistoty měření pomocí různých replikátních strategií, osvětluje obrázek 6.



**Obrázek 6.** Ilustrace příspěvků nejistoty, které jsou zahrnuty pomocí replikátní strategie s jedním dělením v kroku vzorkování nebo dvojitým dělením – dělení v kroku vzorkování a dělení v analytickém kroku

Horní část na obrázku 6 ilustruje, že nejistota vzorkování a analytická nejistota zahrnují *opakovatelnost*, *mezidenní variabilitu*<sup>4</sup> a *další* příspěvky. Kombinace opakovatelnosti a mezidenních variací se často nazývá *mezilehlou precizností*. Mezilehlá preciznost u analytického kroku se také nazývá *vnitrolaboratorní reprodukovatelnost* a tento typ preciznosti lze získat z analýzy jednoho nebo několika kontrolních vzorků použitých při interním řízení kvality [33]. Mezi další příspěvky často patří řešení systematických vlivů, které není jednoduché. To je dále popsáno v oddílu 5.2. Spodní část obrázku 6 ilustruje,

<sup>4</sup> V literatuře se běžně používá termín „mezidenní“, zde by však bylo vhodnější jej nazývat „mezi událostmi“.



kteřé přispěvky jsou zahrnuty do odhadovaných nejistot pomocí různých replikáčních strategií.

Použití replikace *s jedním dělením* v kroku vzorkování (viz obrázek 5, vlevo) poskytne opakovatelnost měření,  $s_{meas}$ , což je opakovatelnost vzorkování a analýzy společně ( $s_{samp+anal}$ ). Použití replikace *s dvojitým dělením* v kroku vzorkování a v analytickém kroku (viz obrázek 5, vpravo) poskytne samostatně opakovatelnost vzorkování ( $s_{samp}$ ) a analytickou opakovatelnost ( $s_{anal}$ ).

Nejistota *zanedbaných příspěvků* by měla být malá, není-li, je třeba nejistoty přidat samostatně. Pokud se tak nestane, nejistota měření bude podhodnocena.

Zejména u heterogenních cílů vzorkování lze mezidenní variabilitu vzorkování a další příspěvky vzorkování v mnoha případech považovat za zanedbatelné ve srovnání s opakovatelností vzorkování. Zde může mezidenní variabilita vzorkování zahrnovat např. variabilitu způsobenou různými vzorkaři nebo různým vzorkovacím zařízením. Avšak *dodatečné příspěvky u vzorkování* však mohou v některých případech značně přispět k nejistotě vzorkování. Možnost zanedbávat některé příspěvky by proto měla být zvažována případ od případu.

Analytická mezidenní variabilita (včetně například změn v kalibraci přístroje) a další analytické příspěvky jsou ve srovnání s analytickou opakovatelností zřídka zanedbatelné. Analytická opakovatelnost ( $s_{anal}$ ) tedy není dobrým odhadem analytické standardní nejistoty ( $u_{anal}$ ). V mnoha případech může být vhodnější nahradit  $s_{anal}$  za  $u_{anal}$ , které lze vypočítat z rozšířené nejistoty pro analýzu  $U_{anal}$  poskytnutou laboratoří (obvykle  $u_{anal} = U_{anal}/2$ ).  $U_{anal}$  z laboratoře však může být založena na větší variabilitě analytických podmínek a může být platná pro větší rozsah (například pro matrice vzorků, které jsou zahrnuty), než co je relevantní v tomto pojednání. Pokud se zjistí, že hodnota  $s_{anal}$  je větší než  $u_{anal}$ , je heterogenita analyzovaných vzorků pravděpodobně větší než u vzorků použitých při hodnocení nejistoty analytického měření. V tomto případě by mohlo být lepší použít  $s_{anal}$ .

## 8 Zásady zajišťování kvality při odběru vzorků

*V tomto oddílu jsou uvedeny pokyny pro zajištění kvality odběru vzorků, včetně požadované kompetence, validace a řízení kvality postupů odběru vzorků a jeho dokumentace.*

### 8.1 Požadavky na kompetenci

K plánování a provádění kvalifikovaného vzorkování a spolehlivému odhadu nejistoty měření jsou vyžadovány následující kompetence:

- znalosti o dané problematice a cíli vzorkování – specialista, který zná procesy a variabilitu v prostoru a čase. Pro odběr krve by to měl být vyškolený zdravotnický personál, pro odběr mořské vody by to byl chemik se specializací na chemii moře/oceánograf, pro výrobu by to byl výrobní technik atd.;
- teoretické a praktické znalosti o postupu odběru vzorků a vybavení pro odběr vzorků;
- poznatky o vzorku z analytického hlediska, např. stabilita, konzervace, pohlcování vlhkosti, zabránění kontaminaci a ztrátě analytu atd.;
- znalost použité analytické metody, např. interferencí, paměťových efektů, potřebného množství vzorku, kalibrační strategie;
- znalosti o nejistotě obecně.

V praktických situacích může odpovědnost za odběr vzorků nést personál s analytickým, technickým nebo administrativním zázemím a odpovědná osoba nebo instituce nebude nositelem úplné palety kompetencí. Je proto povinností odpovědné osoby nebo instituce získat potřebné kompetence externě pro pokrytí celé oblasti.

#### Okénko 6 Jak se mohou stanovit požadované kompetence

|  |   |
|--|---|
| Skládka kontaminovaných půd uvedená v okénku 5 byla umístěna v zařízení pro sanaci půdy. Konzultant byl pověřen úkolem provést vyhodnocení rizik skládky před likvidací. Konzultant byl kompetentní v plánování vzorkování. Za účelem zajištění kompetencí požadovaných pro plánování odběru vzorků a posouzení nejistoty, | byli přizváni technik ze sanačního závodu (kompetence pro objekt vzorkování), certifikovaný vzorkář (kompetence k postupům odběru vzorků, výkonu, řízení kvality a dokumentaci) a analytický chemik z akreditované laboratoře (kompetence k úpravě a analýze vzorku). |
|--|---|

Kompetenci k odběru vzorků lze nalézt u organizací nebo osob, jejichž kompetence jsou dokumentovány, např. akreditací organizace k provádění postupů odběru vzorků [11] nebo certifikací osob pro odběr vzorků ze životního prostředí [12].

### 8.2 Zásady pro validaci a řízení kvality vzorkování

Po stanovení požadavků na kompetence je dalším krokem nastavení nejistoty odběru vzorků a analýzy pro aplikaci („cílová nejistota“) a výběr experimentální strategie, která umožní efektivní vyhodnocení příspěvků. Pro výpočet nejistoty odběru vzorků a analýzy lze zvolit a kombinovat dva nástroje: validaci a průběžné řízení kvality.

Validace vzorkování zahrnuje jednorázový odhad stanovený za podmínek očekávaných při běžném používání postupu odběru vzorků. Validaci nejistoty odběru vzorků lze provést obecně pro postup odběru vzorků (prvotní validace) nebo konkrétně pro postup použitý pro vybraný objekt (validaci pro objekt). Prvotní validace se používá, pokud se odběr vzorků provádí jen jednou (jednorázový odběr vzorků na místě, například zkoumání kontaminované lokality) a validace pro objekt se provádí při opakovaném odběru vzorků pro stejný objekt (opakovaný odběr vzorků, například odběr vzorků

odpadních vod v závislosti na čase nebo průtoku). Validace ve skutečnosti ukazuje, čeho lze dosáhnout, a pokud to odpovídá požadavkům na kvalitu, jsou dané postupy považovány za vhodné pro běžné použití.

Validace sama o sobě však nemůže zaručit, že budou rutinní výsledky vhodné pro daný účel. Rutinní nebo specifické podmínky objektu se mohou lišit od podmínek převládajících během prvotní validace. To platí zejména pro odběr vzorků, kde větší část složky nejistoty je často způsobena heterogenitou vzorkovaného objektu. To platí i v případě, že se postup odběru vzorků používá pro různé objekty. Tyto okolnosti zdůrazňují potřebu existence pravidelného řízení kvality, které musí zahrnovat i odběr vzorků. Tím se zajistí, že podmínky, za nichž je prováděna validace (a proto i předpokládaná nejistota přiřazená k výsledku), budou stále použitelné pro každý objekt a pokaždé, když dochází k odběru a k analýze. Kombinaci užití validace a řízení kvality uvádí tabulka 4.

**Tabulka 4 Využití kombinace validace a řízení kvality při odběru vzorků**

|                       | <i>Jeden postup používaný pro více objektů odběru vzorků</i>                           | <i>Jeden postup používaný opakovaně pro jeden objekt odběru vzorků</i>                        |
|-----------------------|--|---|
| <b>Validace</b>       | Prvotní validace přinášející obecné údaje o výkonu pro postup                          | Validace pro objekt, která poskytuje údaje o výkonnosti pro konkrétní objekt a použitý postup |
| <b>Řízení kvality</b> | Řízení kvality s verifikací údajů o výkonnosti obecných procedur pro specifický objekt | Řízení kvality pro místo ověřující konzistenci dat o výkonnosti v průběhu času                |

Potřeba vnitřní kontroly kvality odběru vzorků není v současné době plně uznávána a nejsou dobře stanoveny metody pro její provádění, kromě některých speciálních případů, např. geochemický průzkum [13]. Metody používané při validaci jsou s určitým zjednodušením použitelné pro řízení kvality, ale řízení kvality je ve většině případů méně extenzivní než validace. Důvodem je, že validace musí poskytnout dobrý odhad nejistoty, zatímco řízení kvality musí pouze prokázat konzistentnost v průběhu času a pro různé objekty ve srovnání s nejistotou zjištěnou při validaci.

Řízení kvality je zaměřeno téměř výhradně na náhodný aspekt, zatímco systematické vlivy při odběru vzorků je obtížné řešit při validaci a téměř nemožné při řízení kvality. Postup při navrhování validace a řízení kvality je znázorněn v okénku 7.

Hlavním nástrojem pro validaci jsou opakovaná měření, většinou se strategií s rozdělenými úrovněmi; popis této strategie viz oddíl 6. Validace musí přinejmenším poskytnout celkovou (náhodnou) nejistotu měření a její zkontrolování oproti stanovenému požadavku na kvalitu. Ve většině případů se doporučuje rozdělit celkovou nejistotu alespoň na odběr vzorků a analytický příspěvek. Další rozdělení mohou být užitečná na základě analýzy příspěvků nejistoty z různých zdrojů. Příloha C Vitamín A v dětské ovesné kaši, je příkladem, kdy je validace procesu měření navržena tak, aby poskytla informace o nejistotě měření. Kromě toho analýza vyhodnocuje podezřelou položku s vysokou nejistotou pomocí replikátní dělené strategie.

Hlavním nástrojem pro řízení kvality jsou také opakovaná měření. Ta jsou proveditelná v minimální míře odebráním dvou vzorků z každého objektu úplnou (a vhodně znáhodněnou) duplicitou postupu odběru a s každým vzorkem analyzovaným nejméně jednou.

### Okénko 7 Jak můžeme navrhnout program validace a řízení kvality

Strategie programů validace a řízení kvality je uvedena v příloze A a 0pro podzemní vodu a dětskou kaši v uvedeném pořadí. Příkladem základních kroků je:

- získat nebo určit maximální přijatelnou nejistotu měření z požadované jistoty rozhodnutí;
- analyzovat proces měření a určit očekávané položky s vysokou nejistotou;
- navrhnout a provést validační studii s nejméně 8 duplikátními odběry se samostatnou analýzou každého vzorku a s odběry lišícími se v prostoru (různé body v rámci vzorkovaného objektu) nebo v čase (různé doby odběru) v závislosti na účelu odběru;
- zahrnout jednu nebo více úrovní dělení, pokud se očekávají položky s vysokou nejistotou;

- vypočítat nejistotu měření a nejistotu spojenou s úrovněmi dělení, pokud jsou relevantní;
- pokud nejistota měření odpovídá stanovenému požadavku na kvalitu, přijmout postup vzorkování, navrhnout program řízení kvality bez dělených úrovní a vytvořit regulační diagram pro použití v rutinním provozu;
- pokud nejistota měření překračuje požadavek na kvalitu, identifikujte kritický bod (body) měření a zlepšete měření;
- opakujte validaci a potvrďte, že požadavky na kvalitu jsou nyní splněny.

V obou případech pokračujte v rutinním odběru vzorků s validovaným vzorkovacím postupem a průběžně kontrolujte výkonnost pomocí regulačních diagramů a oznamte zákazníkovi dosaženou nejistotu měření.

Nejistoty lze vypočítat z údajů řízení kvality, jak je popsáno v oddíle 9, a lze je porovnat s požadavky na kvalitu a s nejistotami získanými během validace. Tento přístup vyžaduje ne méně než 8 sad duplikátních výsledků řízení kvality. Je-li požadováno včasné varování, že proces měření je mimo kontrolu, lze použít regulační diagramy.

Regulační diagramy rozpětí<sup>5</sup> [14] jsou konstruovány např. z duplikátních měření, kde je rozdíl mezi výsledky:

$$D = |x_1 - x_2| \quad (6)$$

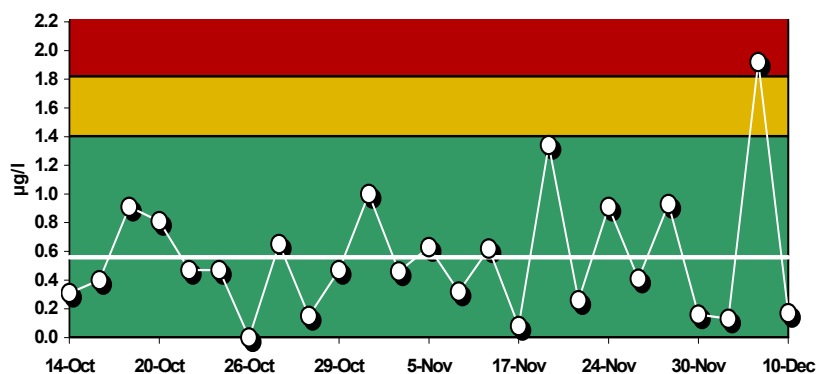
a z nich se vypočítá směrodatná odchylka měření

$$s_{meas} = D / 1,128 \quad (7)$$

Je možné sestavit jednostranný regulační diagram rozpětí s varovnou mezí  $2,83 \cdot s_{meas}$  (žlutá / světle šedá, nepřekročeno u 95 % kontrolních výsledků) a akční mezí  $3,69 \cdot s_{meas}$  (červená / černá, nepřekročeno u 99 % kontrolních výsledků). Podrobnosti o konstrukci regulačního diagramu najdete v okénku 8.

Hodnota  $D$  mimo mez ukazuje, že měření může být spojeno s vyšší nejistotou, než byla zjištěna během validace. Takový výsledek je diagnostický a může pramenit ze selhání při odběru či analýze; ve druhém případě by měl být odhalen standardními metodami řízení kvality analýz.

<sup>5</sup> Zde jsou popsány regulační diagramy absolutního rozpětí. Pokud je rozsah koncentrací mezi různými cílovými objekty velký, doporučuje se použít regulační diagramy relativního rozpětí.



**Obrázek 7.** Příklad regulačního diagramu rozpětí pro řízení kvality měření (vzorkování a analýzy)

### Okénko 8 Jak lze sestavit a používat regulační diagram rozpětí

Konstrukce regulačních diagramů je v analytických laboratořích rutinním úkolem a provádí se ručně nebo pomocí softwarových balíčků. Základními kroky jsou [14]:

- vypočítat směrodatnou odchylku měření  $s_{meas}$  z validační studie;
- nastavit základní linii na nulu;
- nastavit centrální linii, CL, na  $1,128 \cdot s_{meas}$ ;
- vypočítat varovnou mez, WL, jako  $2,83 \cdot s_{meas}$  a zakreslit tuto hodnotu jako vodorovnou čáru do grafu;
- vypočítat akční mez, AL, jako  $3,69 \cdot s_{meas}$  a zakreslit tuto hodnotu jako vodorovnou čáru do grafu;

U každého odběru vzorků proveďte alespoň jedno duplikátní měření (duplikátní vzorky jsou analyzovány samostatně)

- vypočítejte rozdíl mezi duplikátními výsledky jako  $D = |x_1 - x_2|$  a vynesete  $D$  do grafu;
- pokud je hodnota  $D$  nad akční mezí, neuvádějte výsledek;
- pokud je hodnota  $D$  nad varovnou mezí, zkontrolujte dva předchozí výsledky. Pokud je jeden z těchto dvou také nad varovnou mezí, výsledek neuvádějte.

Příloha C ukazuje, jak zkonstruovat regulační diagram pro odběr vzorků dětské kaše. Pokud se provádí odběr vzorků z různých vzorkovaných objektů při různých koncentracích analytů, použijte se stejný postup, ale použijte se relativní směrodatná odchylka a relativní rozdíly vypočtené jako  $d = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}}$ .

## 8.3 Dokumentace

Dokumentace vzorkování je nutná k podpoře všech kroků jednotlivých operací, od plánování až po vyhodnocení výsledku měření. Různé typy dokumentace ke vzorkování a jejich vzájemný vztah jsou popsány v tabulce 5.

Dokumentace by měla obsahovat alespoň:

- písemné postupy odběru vzorků;
- zprávy o vzorkovaném prostoru;
- protokoly o odběru vzorků.

**Tabulka 5 Souhrn dokumentace vzorkování [14, 15]**

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Metoda odběru vzorků      | Obecný popis operací použitých pro odběr vzorků. Metodou může být standardní metoda, tj. metoda schválená uznávaným mezinárodním normalizačním orgánem.            |
| Postup odběru vzorku      | Konkrétní a podrobný popis operací použitých k odběru vzorků při stanoveném principu a s definovaným zařízením.  |
| Záznam z místa vzorkování | Detailní poznámky k odběru vzorků na vzorkovacím místě v terénu.   |
| Zpráva o řetězci dodání   | Písemný záznam o zacházení se vzorkem od odběru vzorků po analýzu, včetně podmínek přepravy a skladování.  |
| Protokoly o odběru vzorků | Protokol shrnující vzorkování včetně definice vzorkovaného objektu, odkazu na aplikovanou metodu a postup, příslušných poznámek z místa a zprávy o řetězci dodání. |

Písemné postupy pro odběr a zacházení se vzorky a pro zacházení se zařízením pro odběr vzorků jsou nezbytné pro zajištění minimálních odchylek způsobených např. zapojením různých osob do procesu. Postup odběru vzorků je vypracován pro každou organizaci provádějící odběry vzorků a je obvykle vyvíjen z přijatých nebo standardizovaných metod odběru vzorků.

Záznamy z místa vzorkování slouží k uchování informací o podrobnostech vzorkování pozorovaných během vzorkování. Formát záznamu z místa vzorkování se může lišit v závislosti na potřebě od jednoho řádku v postupu po rozsáhlou zprávu. Protokol o odběru vzorků může být součástí zprávy o měření (analytického protokolu).

Podrobnosti o dokumentaci k odběru vzorků lze nalézt v [17].

## 9 Výpočty

V tomto oddílu uvádíme výpočty nejistoty vzorkování. Příspěvek náhodných vlivů k nejistotě vzorkování je založen na replikaci rozdělením vzorků (replikátní strategie) nebo replikaci v čase nebo prostoru (variografie).

### 9.1 Strategie výpočtu

Pro data, která jsou k dispozici při provádění experimentální strategie, musíme zvolit:

- výpočty buď v jednotkách koncentrace, nebo s logaritmicky transformovanými daty<sup>6</sup>;
- metodu statistiky rozpětí, ANOVA, RANOVA nebo sružování směrodatných odchylek.

Pokud jsou data v malém rozmezí koncentrací a relativní směrodatná odchylka,  $CV_{meas}$ , je menší než asi 15 %, lze výpočty provádět pomocí údajů v jednotkách koncentrace. Tam, kde je směrodatná odchylka přibližně úměrná koncentraci a existuje široký rozsah koncentrací, lze provádět výpočty pomocí relativního rozsahu nebo logaritmicky transformovaných dat. Pokud je směrodatná odchylka větší než asi 15 %, měly by se výpočty přednostně provádět po logaritmické transformaci dat – viz příklad v oddíle 9.6.

### Výběr metody výpočtu

Výběr nejvhodnější metody pro statistické výpočty bude záviset na řadě faktorů, jako jsou:

- obeznámení analytika s různými statistickými metodami;
- složitost strategie produkující data;
- přístup k výpočtovým nástrojům, jako jsou tabulkové editory a softwarové balíčky.

Jako pomoc pro výběr vhodné metody jsou výsledky získané pomocí čtyř metod výpočtu, rozpětí (s jednoduchým a dvojitým dělením), ANOVA a robustní ANOVA pro stejný datový soubor (příloha C) uvedeny v tabulce 6. Výpočty s robustní ANOVA byly provedeny pomocí softwarového balíčku RANOVA [21].

**Tabulka 6 Příklady výsledků vypočítaných pomocí statistik absolutního rozpětí, ANOVA a robustní ANOVA na datech z 0- vitamin A v dětské výživě.**

|                                 | $S_{anal}$ | $CV_{anal}$ | $S_{samp}$ | $CV_{samp}$ | $S_{meas}$ |
|---------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
|                                 | µg/100 g   | %           | µg/100 g   | %           | µg/100 g   |
| Rozpětí – jedno dělení          | –          | –           | –          | –           | 42         |
| Rozpětí – dvojitě dělení        | 30         | 8,6         | 19         | 5,5         | 35         |
| ANOVA – dvojitě dělení          | 29         | 8,3         | 17         | 5,0         | 34         |
| Robustní ANOVA – dvojitě dělení | 31         | 8,8         | 21         | 6,1         | 37         |

Je zřejmé, že rozdíly ve statistických odhadech získaných čtyřmi různými metodami výpočtu jsou v tomto případě marginální. Je však třeba zdůraznit, že tomu tak nemusí být vždy, zejména u datových sad s extrémními odlehými hodnotami a zešíkmenými distribucemi.

<sup>6</sup> V této příručce se používají běžné dekadické logaritmy (log). Transformaci lze také provést pomocí přirozených logaritmů (ln), jak je to provedeno v příručce Eurachem [24].

## 9.2 Statistika rozpětí

Statistika rozpětí se používá pro výpočet směrodatné odchylky  $s$  nebo  $CV$  pro kroky v dělené strategii. Předpokládá se normální rozdělení dat –  $CV$  méně než 15 %. Výpočty lze provádět buď pomocí rozpětí, nebo relativního rozpětí. Obě možnosti mohou být použity s jednoduchou nebo dvojitou dělenou strategií.

- Rozpětí. Výpočty se provádějí z rozdílu mezi duplikátními měřeními. Nejistoty lze vypočítat, pokud se koncentrace analytu nemění na místě vzorkování v čase nebo prostoru, a lze předpokládat konstantní směrodatnou odchylku v průběhu intervalu měření.
- Relativní rozpětí.  $CV$  se vypočítá z relativního rozdílu mezi duplikátními měřeními. Tato metoda se používá, když se koncentrace analytu bude lišit s místem vzorkování (v čase nebo v prostoru) a  $CV$  je konstantní v celém rozsahu měření<sup>7</sup>. Pro duplikátní data tak bylo navrženo, aby tomu bylo pro většinu environmentálních a geochemických aplikací přinejmenším s koncentracemi převyšujícími  $\approx 10$ násobek meze stanovitelnosti [18].

Výpočet směrodatné odchylky z průměrných rozdílů je založen na statistické analýze vztahu mezi směrodatnou odchylkou a rozdíly a použitý faktor závisí na zvolené replikaci, např. duplikát, triplikát [14]. Podobné odhady by byly získány, kdyby byly směrodatné odchylky vypočítány pro každou sadu duplikátů a kombinovány pak jako rozptyly.

## 9.3 Strategie jednoduchého dělení a statistika relativního rozpětí

Výpočty relativního rozpětí se provádějí u měření duplikátů ( $j$ ) na několika vzorkovaných objektech ( $i$ ). Každá sada duplikátů poskytuje měření  $x_{i1}$  a  $x_{i2}$ .

Absolutní hodnota rozdílu  $D_i$  se počítá pro každou sadu duplikátů:

$$D_i = |x_{i1} - x_{i2}| \quad (8)$$

Průměr<sup>8</sup>,  $\bar{x}_i$  ze 2 měření v každém duplikátu se vypočítá podle:

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} \quad (9)$$

Relativní rozdíl,  $d_i$ , se vypočítá z rozdílu,  $D_i$ , a průměru pro každou sadu duplikátů:

$$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i} \quad (10)$$

Vypočítá se průměrný relativní rozdíl  $\bar{d}$   $n$  sad duplikátů:

$$\bar{d} = \sum d_i / n \quad (11)$$

Relativní směrodatná odchylka  $CV$  pro měření se vypočítá pomocí statistické konstanty [19] 1,128 (pro analýzu duplikátů):

$$CV = \frac{\bar{d}}{1,128} \cdot 100 \% \quad (12)$$

---

<sup>7</sup> Výpočty lze provádět také na datech po logaritmické transformaci, jak je doporučeno v oddílu 9.6 a v příručce Eurachem [24].

<sup>8</sup> Při strategii s dvojitým dělením se střední hodnota vypočítá ze všech výsledků na vzorkovaném objektu - podrobněji viz Příloha B.



Směrodatnou odchylku  $s_{x_0}$  při dané koncentraci  $x_0$  lze odhadnout z:

$$s_{x_0} = \frac{CV \cdot x_0}{100} \quad (13)$$

Příklad výpočtů je podrobně uveden v okénku 9.

| <b>Okénko 9 Příklad výpočtu ukazující použití statistiky relativního rozpětí pro výpočet CV z duplikátů (strategie s jedním dělením)</b>       |          |   |                                     |   |
|--|----------|---|-------------------------------------|---|
| U vzorků odebraných v 10 pozicích byla provedena duplicitní měření celkového Cr v půdě (mg/kg) a výpočty byly provedeny následujícím způsobem: |          |   |                                     |   |
| $x_{i1}$   | $x_{i2}$ | $D_i =  x_{i1} - x_{i2} $                                   | $\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2}) / 2$ | $d_i = D_i / \bar{x}_i$   |
| 20   | 10       | 10  | 15                                  | 0,67  |
| 223  | 157      | 66  | 190                                 | 0,35  |
| 312  | 150      | 162   | 231                                 | 0,70  |
| 816  | 432      | 384   | 624                                 | 0,62  |
| 55   | 125      | 70  | 90                                  | 0,78  |
| 54   | 124      | 70  | 89                                  | 0,79  |
| 442  | 325      | 117   | 384                                 | 0,31  |
| 765  | 755      | 10  | 760                                 | 0,01  |
| 132  | 516      | 284   | 374                                 | 1,19  |
| 650  | 215      | 435   | 433                                 | 1,01  |
| Střední relativní rozpětí měření<br>$\bar{d} = \sum d_i / n = 0,64$  |          | CV měření<br>$CV = \frac{\bar{d}}{1,128} \cdot 100 = 57 \%$ |                                     | Směrodatná odchylka měření na úrovni 200 mg / kg<br>$s_{200} = CV \frac{200}{100} = 1114 \text{ mg/kg}$ |

Použití statistik relativního rozpětí je uvedeno v příloze A pro validaci a řízení kvality odběru vzorků podzemní vody. Všimněte si, že v okénku 9 bude odhadovaná rozšířená nejistota přes 100 %, což dává nerealistický interval zahrnující nulu. V takových případech se doporučuje namísto toho použít logaritmičticky transformovaná data a vypočítat faktor nejistoty,  $^F U$  – viz oddíl 9.6.

#### 9.4 Strategie dvojitého dělení a statistika rozpětí

Strategii jednoduché dělené replikace lze vylepšit zavedením jedné (nebo více) dalších sad replikátů nebo dělení, například provedením replikačních analýz u každého ze dvou vzorků získaných podle strategie jednoduché replikace s duplicitními vzorky (obrázek 5). V příloze C je uvedeno použití dvouúrovňové replikované strategie pro odhad nejistoty vzorkování a nejistoty analýzy při měření vitamínu A v dětské kaši.

Výpočet směrodatné odchylky vyžaduje, aby všechna měření byla v rozsahu, kdy je směrodatná odchylka přibližně konstantní. V okénku 10 je uveden výpočet směrodatné odchylky pro různé kroky dělení pro údaje z přílohy C.

**Okénko 10 Příklad výpočtu ukazující použití statistik rozpětí pro výpočet  $s$  z duplikátních vzorků a duplicitních analýz (strategie dvojitého dělení)**

Duplikátní vzorky (40 g) byly odebrány z 10 šarží dětské kaše a byly duplikátně analyzovány na obsah vitamínu A ( $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ ) a výpočty byly provedeny následujícím způsobem (další podrobnosti viz příloha C).

Průměrná hodnota všech výsledků je  $347,9 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ .

| Vzorek 1   |           |                                |                | Vzorek 2  |           |                                |                                |                                       |
|--|-----------|--------------------------------|----------------|---|-----------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| $x_{i11}$  | $x_{i12}$ | $D_{i1} =  x_{i11} - x_{i12} $ | $\bar{x}_{i1}$ | $x_{i21}$   | $x_{i22}$ | $D_{i2} =  x_{i21} - x_{i22} $ | $\bar{x}_{i2}$                 | $D_i =  \bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2} $ |
| 402  | 325       | 77                             | 363,5          | 361   | 351       | 10                             | 356                            | 7,5                                   |
| 382  | 319       | 63                             | 350,5          | 349   | 362       | 13                             | 355,5                          | 5                                     |
| 332  | 291       | 41                             | 311,5          | 397   | 348       | 49                             | 372,5                          | 61                                    |
| 280  | 278       | 2                              | 279            | 358   | 321       | 37                             | 339,5                          | 60,5                                  |
| 370  | 409       | 39                             | 389,5          | 378   | 460       | 82                             | 419                            | 29,5                                  |
| 344  | 318       | 26                             | 331            | 381   | 392       | 11                             | 386,5                          | 55,5                                  |
| 297  | 333       | 36                             | 315            | 341   | 315       | 26                             | 328                            | 13                                    |
| 336  | 320       | 16                             | 328            | 292   | 306       | 14                             | 299                            | 29                                    |
| 372  | 353       | 19                             | 362,5          | 332   | 337       | 5                              | 334,5                          | 28                                    |
| 407  | 361       | 46                             | 384            | 322   | 382       | 60                             | 352                            | 32                                    |
| $\bar{D}_{i1} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$   |           | 36,5                           |                | $\bar{D}_{i2} = \frac{\sum D_{i2}}{n}$  |           | 30,7                           | $\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$ | 32,1                                  |
| Střední rozpětí analýzy<br>$\bar{D}_{anal} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2} = 33,6$   |           |                                |                | Směrodatná odchylka analýzy<br>$s_{anal} = \frac{\bar{D}_{anal}}{1,128} = 29,8 \mu\text{g}/100 \text{ g}$<br>$CV_{anal} = \frac{s_{anal}}{\bar{X}} \cdot 100 = \frac{29,8}{347,9} \cdot 100 = 8,6 \%$ |           |                                |                                |                                       |
| Střední rozpětí měření<br>$\bar{D} = 32,1$   |           |                                |                | Směrodatná odchylka měření vycházející z duplicitní analýzy<br>$s_{meas} = \frac{\bar{D}_{meas}}{1,128} = 28,5 \mu\text{g}/100 \text{ g}$   |           |                                |                                |                                       |
| Směrodatná odchylka odběru vzorků $s_{samp} = \sqrt{s_{meas}^2 - \left(\frac{s_{anal}}{\sqrt{2}}\right)^2} = 19,1 \mu\text{g}/100 \text{ g}$<br>Poznámka: Vzhledem k tomu, že analýzy jsou založeny na průměru duplikátů, je směrodatná odchylka analýzy vydělena druhou odmocninou 2 ve vzorci výše, aby poskytla směrodatnou odchylku průměru.<br>$CV_{samp} = \frac{s_{samp}}{\bar{X}} \cdot 100 = \frac{19,1}{347,9} = 5,5 \%$ |           |                                |                |   |           |                                |                                |                                       |

## 9.5 Strategie dvojitého dělení a ANOVA

U strategie dvojitého dělení replikátů lze směrodatné odchylky odhadnout také pomocí analýzy rozptylu (ANOVA). Rozptyl je definován jako čtverec směrodatné odchylky  $s^2$ . Zdrojem variability uvažované u této strategie bude *rozptyl mezi analýzami* a *rozptyl mezi vzorky*. Odhadují se hodnoty  $s_{anal}^2$  a  $s_{samp}^2$ . Příklad je uveden v příloze C.

Výpočty ANOVA lze provádět pomocí k tomu určeného softwaru, např. RANOVA [21]. Je nutné poznamenat, že Microsoft Excel nenabízí ANOVA pro strategii dvojitého dělení

replikátů (dvouúrovňový vnořený design). V rozdělení četnosti analytické variability (v rámci vzorku či mezi vzorky) se vždy nachází malý podíl (pod 10 %) odlehlých hodnot. To může vyžadovat použití statistických metod snižujících váhu odlehlých hodnot při klasické analýze rozptylu (ANOVA), jako jsou metody robustní statistiky, např. *robustní ANOVA*. Ty pak poskytují spolehlivější odhad rozptylů výchozích populací, pokud měření nesledují normální rozdělení a mají významný počet odlehlých hodnot. V softwaru RANOVA lze použít ANOVA i *robustní ANOVA* [21].

V tomto oddílu podrobně popíšeme, jak se provádějí výpočty ANOVA. Je třeba zdůraznit, že výpočty ANOVA jsou komplikovanější a preciznější než statistika rozpětí a mohou vyžadovat podrobnější informace, viz např. [20]. Je třeba připomenout, že je nutné mít základní porozumění základům těchto metod, aby bylo možné ocenit a zvažovat omezení a restriktce při jejich používání. ANOVA pro *nevyváženou strategii* je zpracována v příručce Eurachem [21].

Nejprve se odhadne rozptyl analýzy na základě rozdílů od střední hodnoty, nikoli na základě rozpětí jako v přístupu popsáném v oddílu 9.2. Vzhledem k dvoustupňové dělení replikované strategii s odebranými duplicitními vzorky (S1 a S2) a analyzovanými dvěma podvzorky (A1 a A2) z prvního vzorku, je prvním krokem výpočet průměrných hodnot analýz každého ze dvou podvzorků:

$$\bar{x}_{i1} = \frac{x_{i11} + x_{i12}}{2} \quad (14)$$

Potom se pro každý ze dvou vzorků vypočítají kvadratické rozdíly  $D_{i(\bar{x})}^2$  mezi každým analytickým výsledkem,  $x_{ijk}$  a průměrnou hodnotou  $\bar{x}_{ij}$ , ze dvou analýz každého vzorku. U této strategie je průměrná hodnota  $\bar{x}_{ij}$  založena na dvou měřeních  $x_{ij1}$  a  $x_{ij2}$ , proto jsou rozdíly každého měření od průměrné hodnoty pro tyto vzorky stejné (příklad je uvedený pro první vzorek);

$$|x_{i11} - \bar{x}_{i1}| = |x_{i12} - \bar{x}_{i1}| = D_{i1(\bar{x})} \quad (15)$$

Součet čtverců rozdílů každého vzorku se vypočítá jako:

$$D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i1(\bar{x})}^2 = 2D_{i1(\bar{x})}^2 \quad (16)$$

Součet čtverců rozdílů ve skupinách,  $SS_{anal}$ , se vypočítá součtem součtu čtverců všech vzorků:

$$SS_{anal} = 2 \sum_{i=1}^{10} [D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i2(\bar{x})}^2] \quad (17)$$

Stupně volnosti  $df_{anal}$  se počítají z

$$df_{anal} = i \cdot j \cdot k - i \cdot j, \quad (18)$$

kde ( $i$ ) je počet analyzovaných sérií, ( $j$ ) počet vzorků z každé série a ( $k$ ) počet testovaných vzorků analyzovaných z každého vzorku.

Rozptyl analýzy se poté vypočítá jako:

$$s_{anal}^2 = SS_{anal} / df_{anal} \quad (19)$$

a nakonec se směrodatná odchylka a  $CV$  analýzy vypočítá pomocí:

$$s_{anal} = \sqrt{s_{anal}^2} \quad (20)$$

$$CV_{anal} = \frac{s_{anal}}{\bar{X}} \cdot 100 \% , \quad (21)$$

kde  $\bar{X}$  je průměr všech výsledků napříč všemi objekty.

V okénku 11 jsou výpočty předvedeny pro stejná výchozí data použitá v oddíle 9.4 a v příloze C.

| <b>Okénko 11 Výpočet demonstrující použití ANOVA pro výpočet z duplikátních vzorků a duplicitní analýzy</b>   |           |           |           |                |  |                         |                         |
|---|-----------|-----------|-----------|----------------|--|-------------------------|-------------------------|
| Duplikátní 40 g vzorky (S1 and S2) byly odebrány z 10 šarží dětské kaše a byly duplicitně analyzovány (A1 and A2) na obsah vitamínu A ( $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ ). Výpočty byly provedeny následujícím způsobem (další podrobnosti viz příloha C):  |           |           |           |                |  |                         |                         |
| S1A1  | S1A2      | S2A1      | S2A2      | S1             | S2   | S1                      | S2                      |
| $x_{i11}$   | $x_{i12}$ | $x_{i21}$ | $x_{i22}$ | $\bar{x}_{i1}$ | $\bar{x}_{i2}$   | $2 * D_{i1(\bar{x})}^2$ | $2 * D_{i2(\bar{x})}^2$ |
| 402   | 325       | 361       | 351       | 363,5          | 356  | 2964,5                  | 50                      |
| 382   | 319       | 349       | 362       | 350,5          | 355,5  | 1984,5                  | 84,5                    |
| 332   | 291       | 397       | 348       | 311,5          | 372,5  | 840,5                   | 1200,5                  |
| 280   | 278       | 358       | 321       | 279            | 339,5  | 2                       | 684,5                   |
| 370   | 409       | 378       | 460       | 389,5          | 419  | 760,5                   | 3362                    |
| 344   | 318       | 381       | 392       | 331            | 386,5  | 338                     | 60,5                    |
| 297   | 333       | 341       | 315       | 315            | 328  | 648                     | 338                     |
| 336   | 320       | 292       | 306       | 328            | 299  | 128                     | 98                      |
| 372   | 353       | 332       | 337       | 362,5          | 334,5  | 180,5                   | 12,5                    |
| 407   | 361       | 322       | 382       | 384            | 352  | 1058                    | 1800                    |
| $\bar{X} = 347,9$   |           |           |           |                | $SS_{anal} = 2 \sum_{i=1}^{10} [D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i2(\bar{x})}^2] = 16\,595$        |                         |                         |
| $df_{anal} = (ij \cdot i) = (10 \cdot 2 \cdot 2) - (10 \cdot 2) = 20$   |           |           |           |                | $s_{anal}^2 = SS_{anal} / df_{anal} = 16595 / 20 = 829,8$                                |                         |                         |
| $s_{anal} = \sqrt{829,8} = 28,8 \mu\text{g}/100 \text{ g}$  |           |           |           |                | $CV_{anal} = \frac{s_{anal}}{\bar{X}} \cdot 100 = \frac{28,8}{347,9} \cdot 100 = 8,3 \%$ |                         |                         |
| Poznámka: Stupně volnosti analýz $df_{anal}$ se počítají z rovnice 18 $df_{anal} = i \cdot j \cdot k - i \cdot j$ , kde (i) je počet analyzovaných šarží, (j) počet vzorků z každé šarže a (k) počet testovaných vzorků analyzovaných z každého vzorku. |           |           |           |                |  |                         |                         |

Pak se odhaduje rozptyl odběru vzorků. Je vypočtena průměrná hodnota každé šarže  $i$  (dva vzorky – 4 analýzy)

$$\bar{X}_i = \frac{\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}}{2} \quad (22)$$

Vezmeme-li v úvahu, že průměrná hodnota šarže se počítá ze dvou hodnot, jsou rozdíly od průměrné hodnoty šarže ke středním hodnotám pro každý vzorek stejné. Proto se čtverec rozdílů mezi průměrnou hodnotou šarže a průměrnou hodnotou každého vzorku v šarži vypočítá podle:

$$(D_{i(\bar{x})})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2 \quad (23)$$

Suma čtverců měření  $SS_{meas}$  se vypočítá podle:

$$SS_{meas} = \sum_{i=1}^{10} 4D_{i(\bar{x})}^2 \quad (24)$$

Stupně volnosti se vypočítají z počtu analyzovaných šarží  $i$  a počtu analyzovaných vzorků každé šarže  $j$ :

$$df_{meas} = i \cdot j - i \quad (25)$$

Rozptyl odběru vzorků se poté vypočítá podle:

$$s_{samp}^2 = (SS_{meas}/df_{meas} - SS_{anal}/df_{anal})/2 \quad (26)$$

Vypočítá se směrodatná odchylka  $s_{samp}$  a variační koeficient  $CV_{samp}$  odběru vzorků

$$s_{samp} = \sqrt{s_{samp}^2} \quad (27)$$

$$CV_{samp} = \frac{s_{samp}}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (28)$$

Poznámka: Pokud  $s_{samp}^2 < 0$ , pak je  $s_{samp}$  konvenčně rovno nule.

V okénku 12 je uvedeno použití ANOVA pro výpočet směrodatné odchylky vzorkování s použitím stejných výchozích dat jako v okénku 11.

**Okénko 12 Příklad demonstrující použití ANOVA pro výpočet pro duplikátní vzorky a duplicitní analýzy**

Duplikátní vzorky (S1 and S2) byly odebrány z 10 šarží (*i*) dětské kaše a byly duplicitně analyzovány (A1 and A2) na obsah vitamínu A (μg/100 g) a výpočty byly provedeny následujícím způsobem (další podrobnosti viz příloha C):

| S1A1  | S1A2      | S2A1      | S2A2      | S1   | S2             |   |                  |
|---|-----------|-----------|-----------|--|----------------|---|------------------|
| $x_{i11}$   | $x_{i12}$ | $x_{i21}$ | $x_{i22}$ | $\bar{x}_{i1}$   | $\bar{x}_{i2}$ | $\bar{x}_i$   | $D_i^2(\bar{x})$ |
| 402   | 325       | 361       | 351       | 363,5  | 356            | 359,8   | 14,1             |
| 382   | 319       | 349       | 362       | 350,5  | 355,5          | 353   | 6,3              |
| 332   | 291       | 397       | 348       | 311,5  | 372,5          | 342   | 930,3            |
| 280   | 278       | 358       | 321       | 279  | 339,5          | 309,3   | 915,1            |
| 370   | 409       | 378       | 460       | 389,5  | 419            | 404,3   | 217,6            |
| 344   | 318       | 381       | 392       | 331  | 386,5          | 358,8   | 770,1            |
| 297   | 333       | 341       | 315       | 315  | 328            | 321,5   | 42,3             |
| 336   | 320       | 292       | 306       | 328  | 299            | 313,5   | 210,3            |
| 372   | 353       | 332       | 337       | 362,5  | 334,5          | 348,5   | 196              |
| 407   | 361       | 322       | 382       | 384  | 352            | 368   | 256              |
| $\bar{x} = 347,9$   |           |           |           | $SS_{meas} = \sum_1^{10} 4 D_i^2 = 14231$  |                | Data z okénka 11<br>$SS_{anal} = 16595$<br>$df_{anal} = 20$ |                  |
| $df_{meas} = (i \cdot j - i) = (10 \cdot 2 - 10) = 10$      |           |           |           | $s_{samp}^2 = (SS_{meas}/df_{meas} - SS_{anal}/df_{anal})/2 = (14231/10 - 16595/20)/2 = 296,7$ |                |   |                  |
| $s_{samp} = \sqrt{296,7} = 17,22 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ |           |           |           | $CV_{samp} = \frac{s_{samp}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{17,2}{347,9} = 5,0 \%$                 |                |   |                  |

Výstup využívající vynikající software RANOVA je uveden v tabulce 7 (klasická ANOVA). Stejný výsledek se získá pro  $s_{anal}$  a  $s_{samp}$  manuálními výpočty uvedenými výše jako se softwarem RANOVA (tabulka 8).

**Tabulka 7 Výstup ze softwaru RANOVA – klasická ANOVA se vstupními daty z okénka 11 podrobnosti viz [21]**

**Classical ANOVA**

|                                     |                   |                 |                 |                |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Mean                                | <b>347.85</b>     | No. Targets     | <b>10</b>       |                |
| Total Sdev                          | <b>39.733</b>     |                 |                 |                |
|                                     | <u>Btn Target</u> | <u>Sampling</u> | <u>Analysis</u> | <u>Measure</u> |
| Standard deviation                  | <b>21.268</b>     | <b>17.224</b>   | <b>28.805</b>   | <b>33.562</b>  |
| % of total variance                 | <b>28.65</b>      | <b>18.79</b>    | <b>52.56</b>    | <b>71.35</b>   |
| Expanded relative uncertainty (95%) |                   | <b>9.90</b>     | <b>16.56</b>    | <b>19.30</b>   |

**Tabulka 8 Výstup ze softwaru RANOVA – robustní ANOVA se vstupními daty z okénka 11 podrobnosti viz [21]**

|                                     |                   |                 |                 |                |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Mean                                | 346.02            |                 |                 |                |
| Total Sdev                          | 41.313            |                 |                 |                |
|                                     | <u>Btn Target</u> | <u>Sampling</u> | <u>Analysis</u> | <u>Measure</u> |
| Standard deviation                  | 18.137            | 21.218          | 30.456          | 37.119         |
| % of total variance                 | 19.27             | 26.38           | 54.35           | 80.73          |
| Expanded relative uncertainty (95%) |                   | 12.26           | 17.60           | 21.45          |

## 9.6 Data transformovaná logaritmicky a $^F U$

Pokud existuje široké rozmezí koncentrace nebo standardní nejistota převyšuje 15 %, výpočty se přednostně provádějí na logaritmicky transformovaných datech, jak je uvedeno v okénku 13 za použití stejných údajů, jaké jsou uvedeny v okénku 9. Takové výpočty poskytují asymetrický interval nejistoty, který lze popsat faktorem nejistoty  $^F U$  [24].

| <b>Okénko 13 Příklad výpočtu ukazující použití logaritmicky transformovaných dat pro výpočet z duplikátů (strategie s jedním dělením)</b>     |          |   |              |  |               |
|---|----------|---|--------------|--|---------------|
| U vzorků odebraných v 10 místech byla provedena duplikátní měření celkového Cr v půdě (mg/kg) a výpočty byly provedeny následujícím způsobem: |          |   |              |  |               |
| $X_{i1}$  | $X_{i2}$ | Log $X_{i1}$  | Log $X_{i2}$ | $s_{log i}$  | $s_{log i}^2$ |
| 20  | 10       | 1,30  | 1,00         | 0,21   | 0,05          |
| 223   | 157      | 2,35  | 2,20         | 0,11   | 0,01          |
| 312   | 150      | 2,49  | 2,18         | 0,22   | 0,05          |
| 816   | 432      | 2,91  | 2,64         | 0,20   | 0,04          |
| 55  | 125      | 1,74  | 2,10         | 0,25   | 0,06          |
| 54  | 124      | 1,73  | 2,09         | 0,26   | 0,07          |
| 442   | 325      | 2,65  | 2,51         | 0,09   | 0,01          |
| 765   | 755      | 2,88  | 2,88         | 0,00   | 0,00          |
| 132   | 516      | 2,12  | 2,71         | 0,42   | 0,18          |
| 650   | 215      | 1,30  | 1,00         | 0,34   | 0,05          |
| Log směrodatná odchylka (sdružená) měření<br>$s_{log} = \frac{\sum s_{log i}^2}{n} = 0,24$  |          | Faktor nejistoty $^F U$<br>$^F U = 10^{2s_{log}} = 3,0$ |              | Rozšířený interval nejistoty na úrovni 200 mg/kg<br>67 – 600 mg/kg |               |

Faktor nejistoty se vypočítá podle rovnice 29:

$$^F U = 10^{2s_{log}} \quad (29)$$

Horní konfidenční mez pro interval rozšířené nejistoty se vypočítá vynásobením naměřené koncentrace  $^F U$  a dolní konfidenční mez jejím vydělením  $^F U$ . Tento konfidenční interval proto je nesymetrický kolem měřené hodnoty. V tabulce 9 je zobrazeno, jak se meze počítají pomocí faktoru nejistoty poskytujícího asymetrický interval a pomocí relativní nejistoty poskytující symetrický interval. Výpočet relativního rozpětí je uveden v oddílu 9.2.

**Tabulka 9 Konfidenční meze (dolní LCL a horní UCL) vypočtené pro hodnotu koncentrace 200 mg/kg, je-li nejistota měření vyjádřena jako rozšířená relativní nejistota ( $U$ ), nebo jako faktor rozšířené nejistoty ( $^FU$ )**

| Nejistota                                    |         | LCL<br>mg/kg | Výpočet<br>LCL | UCL<br>mg/kg | Výpočet<br>UCL |
|--|---------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| Výpočty                                      | Hodnota |              |                |              |                |
| Relativní rozpětí                            | 114 %   | 0 (-28)      | 200 - 114 %    | 428          | 200 + 114 %    |
| Faktor –<br>logaritmická<br>transformace dat | 3,0     | 67           | 200/3,0        | 600          | 200 · 3,0      |
| POZNÁMKA Data z okénka 9 a okénka 13.        |         |              |                |              |                |

## 9.7 Variografie

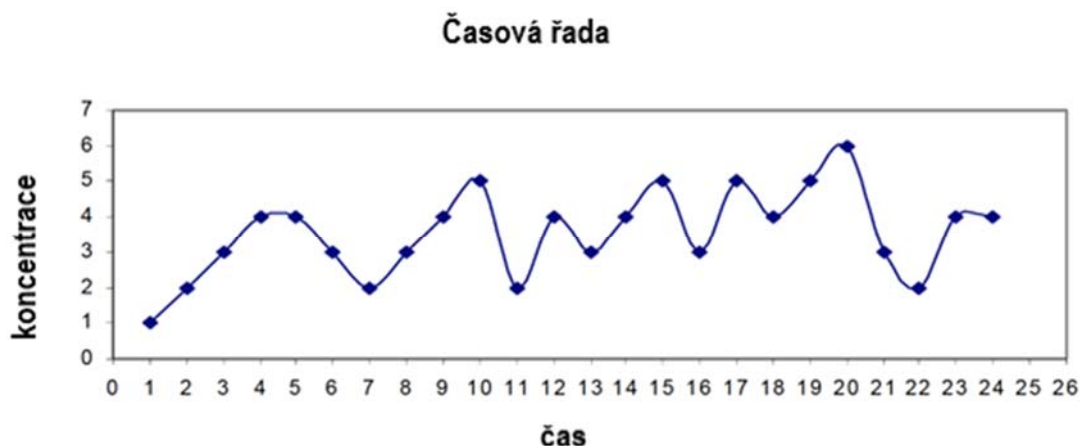
Variografie se používá k určení variability koncentrace v čase nebo prostoru v objektu vzorkování. Zde je popsán postup pro časové změny, např. tam, kde jsou vzorky odebírány na stejném místě v tekoucím proudu. Variografie je spolu se znalostmi o analytické opakovatelnosti  $s_{anal}$  nástrojem k identifikaci a kvantifikaci (části) opakovatelnosti vzorkování,  $s_{samp}$ , a to komponent způsobených hlavně časovými změnami (ale může být také v prostoru).

Ve variografii je klíčovým nástrojem variogram, což je graf variability mezi měřeními vzorků prováděnými v určitých časových intervalech, např. s jednodinovým odstupem, dvouhodinovým odstupem nebo  $x$  hodinovým odstupem, vůči časovému rozdílu mezi uvedenými vzorky. Pro účely získání více informací o povaze vyšetřovaného objektu vzorkování je graf užitečný k identifikaci cyklických variací v čase (nebo prostoru), protože variabilita mezi odebranými vzorky bude nižší, pokud jsou ve stejném období cyklu. Pro účely výpočtů nejistoty je nejužitečnějším znakem variografického experimentu schopnost odhadnout variabilitu mezi dvěma vzorky odebranými s nulovým časovým rozdílem (nazývaným „nugetový“ úsek, zbytkový rozptyl) extrapolací výsledků na nulový časový rozdíl. Tento odhad odpovídá variabilitě způsobené heterogenitou materiálu a samotným procesem odběru vzorků.

Vzorkování prováděné za účelem získání dat časových řad pro variografickou analýzu se nazývá variografický experiment. Pro tento účel je zásadní, aby čas, který uplynul mezi odběrem vzorků, tzv. mezera (angl. lag), byl stejný. Proto jsou pro variografickou analýzu velmi vhodná data z časově proporcionálních vzorků, např. proudu odpadní vody při vypouštění. Variografický experiment lze provést pomocí časově proporcionálního automatického vzorkovacího zařízení k odebrání jednoho vzorku za hodinu během 24 hodin (pro získání přehledu o denní variabilitě) a také k odběru co nejvíce vzorků s co nejkratším časovým intervalem pro zkoumání nejistoty z heterogenity materiálu a procesu odběru vzorků s co nejmenší interferencí z cyklů nebo trendy v koncentraci zkoumaného materiálu.

Variografickou analýzu a interpretaci výsledků je nejlépe vysvětlit na příkladu, kde předpokládáme, že se měří koncentrace určitého parametru po určitou dobu a časový průběh koncentrace pak znázorňuje obrázek 8.



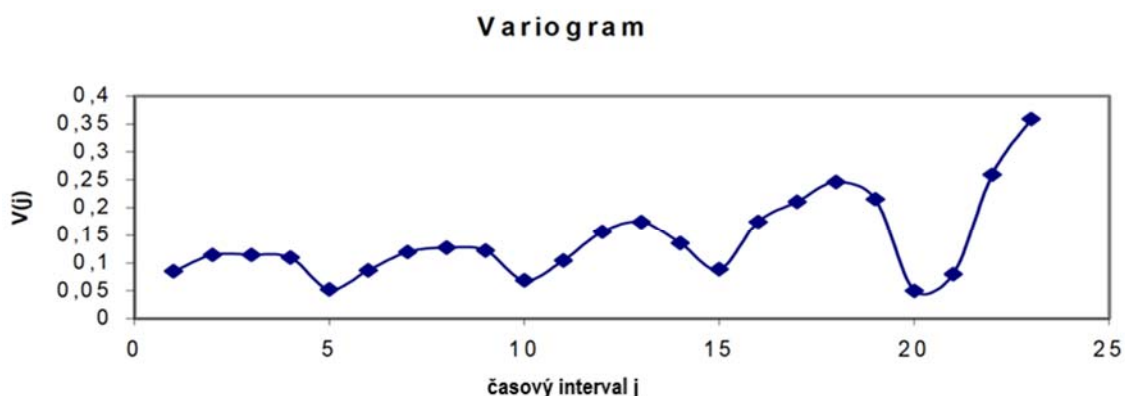


**Obrázek 8.** Příklad časové řady, kde je naměřená koncentrace vynesena proti času (h) [23]

Abychom vytvořili variogram, což je výpočet celkové variability  $V$ , mezi vzorky oddělené konstantním časovým rozdílem, např. 2 nebo 3 intervaly, vypočítáme a vykreslíme variabilitu oproti časovým intervalům. Výpočet každého bodu ve variogramu se provádí takto:

$$V(j) = \frac{\left[ \sum_{i=1}^{n-j} (x_{i+j} - x_i)^2 \right]}{\left[ 2 \cdot (n-j) \cdot (\bar{x})^2 \right]} \quad (30)$$

kde  $x_i$  jsou naměřené koncentrace v době  $i$ ,  $j$  je mezera (časový interval) mezi výsledky, pro které je vypočten rozptyl,  $n$  je celkový počet měření v časové řadě a  $\bar{x}$  průměrná koncentrace za časovou řadu. Variogram založený na časové řadě uvedené na obrázku 8 je zobrazen na obrázku 9.



**Obrázek 9.** Variogram pro časové řady z obrázku 8. Na ose x jsou uvedeny jednotlivé časové intervaly,  $j$ , použité k výpočtu rozptylů,  $V(j)$  na ose y

Z variogramu je zřejmé, že daný proces má periodický cyklus skládající se z pěti hodinových intervalů. To je prakticky nemožné poznat z grafu časové řady a poskytuje to cenné informace při navrhování postupu vzorkování (pomáhá snižovat systematické chyby vzorkování). Tedy variogramy odhalují někdy variabilitu, kterou není možné zjistit z původní časové řady. Při navrhování postupu vzorkování je například pro výběr intervalů vzorkování zásadní, aby byly k dispozici informace o cyklických změnách u objektu vzorkování. Povšimněme si, že body vpravo na obrázku 9 jsou založeny na velmi malém počtu měření, a proto jsou stále nejistější. Ve skutečnosti jsou stupně volnosti pro  $V(23)$  nulové, protože jsou založeny pouze na jednom rozdílu (24hodinové měření minus 1hodinové měření). V mnoha případech by proto rozptyly u posledních 10 bodů diagramu měly být zanedbávány nebo alespoň interpretovány velmi opatrně.

Pokud je variogram extrapolován na osu y, výsledná hodnota,  $V(0)$ , představuje minimální odchylku mezi dvěma vzorky odebranými v kratších a kratších intervalech pomocí dotyčného postupu vzorkování. Tato minimální variabilita tedy představuje variabilitu způsobenou vlastním odběrem vzorků (heterogenita materiálu, variability při odběru vzorků) a variabilitami způsobenými analýzou. Minimální variabilita tedy kvantifikuje, kolik z celkové variability pochází ze samotného měření: vzorkování, zpracování vzorků a analýzy. Z  $V(0)$  je možné odhadnout směrodatnou odchylku  $s(0)$ , představující heterogenitu materiálu, variabilitu procesu vzorkování a variabilitu způsobenou analýzou:

$$s^2(0) = V(0) \cdot \bar{x}^2 \quad (31)$$

poté přepočtenou na variační koeficient,  $CV$ :

$$CV = \frac{s(0)}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (32)$$

$s(0)$  pak představuje  $s_{meas}$  bez heterogenity způsobené fluktuacemi v procesu (reprezentativnost). Možná variabilita způsobená rozdíly ve vzorkovacím zařízení a operátorovi, jakož i odchylky z opakovaného nastavení vzorkovacího zařízení nejsou zahrnuty. Při správně provedeném vzorkování je však tento zdroj variability malý. Pro získání nejlepšího možného odhadu  $V(0)$  je důležité provést variografický experiment s vysokou vzorkovací frekvencí, aby bylo možné provést nejlepší možnou extrapolaci na osu y. Pro silně cyklické procesy může být minimum ve variogramu lepší reprezentací  $V(0)$  než extrapolace na osu y, zejména pokud je variografický experiment blízko osy y prováděn v nepříznivé části cyklu. V takovém případě může extrapolace snadno nadhodnocovat  $V(0)$ .

Matematický minimální rozptyl  $V(0)$  je vždy pozitivní a často se nazývá zbytkovým rozptylem či nugetovým efektem. V bodě  $V(0)$  se procesní variabilita zanedbává a bod bude tedy, jak je uvedeno výše, v případě, že lze tok považovat za konstantní, představovat zdroje nejistoty, které jsou způsobeny vzorkováním a analýzou, s výjimkou reprezentativnosti a možných odchylek způsobených rozdíly v zařízení atd. Tyto dvě složky jsou nezávislé a celková variabilita je popsána rovnicí 2:

$$s_{meas}^2 = s_{samp}^2 + s_{anal}^2$$

$V(0)$  bude představovat  $s_{meas}$ . Dosazením informací o analytické nejistotě, např. z laboratorního řízení kvality, lze nejistotu ze vzorkování odhadnout, jak je popsáno

v rovnici 3:  $s_{samp} = \sqrt{s_{meas}^2 - s_{anal}^2}$

V případě toku odpadních vod je třeba model rozšířit tak, aby zahrnoval i změny způsobené měřením průtoku a změnami procesu. Model pak musí zahrnovat následující zdroje variability:

- vzorkování, včetně heterogenity materiálu;
- manipulaci se vzorky a analýzu vzorků;
- měření průtoku;
- procesní variabilitu.

Takto určená  $S_{samp}$  představuje nejistotu vzorkování u jednoho vzorku a ukazuje vliv heterogenity materiálu a procesu vzorkování. Poskytuje jasný údaj o nejistotě způsobené nedostatečným míšením v místě, kde je vzorek odebírán, a je proto užitečným nástrojem pro odhad vhodnosti uspořádání odběru vzorků. Variografický přístup je podrobně vyložen v příloze D.

Poznámka: Tato stránka je ponechána záměrně prázdná.

## Příloha A Podzemní voda

| Měřená veličina                  |          |  |   | Odhad nejistoty     |                   |                       |
|----------------------------------|----------|--|---|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Analyt/<br>metoda                | Jednotka | Odvětví/<br>matrice                      | Vzorkovaný objekt   | Účel                | Strategie         | Statistická<br>metoda |
| Rozpuštěné<br>železo,<br>ICP-AES | mg/l     | Životní<br>prostředí<br>podzemní<br>voda | Podzemní voda<br>poblíž jednoho<br>vybraného<br>monitorovacího vrtu | Nejistota<br>měření | Dvojitě<br>dělení | Relativní<br>rozpětí  |

### A1 Cíl

Cílem je stanovení celkové nejistoty měření rozpuštěného železa ve validační studii odběru vzorků a následná kontrola nejistoty vzorkování během monitorování.

### A2 Úkol a vzorkovaný objekt

Podzemní voda je pro město Århus, druhé největší dánské město, důležitým zdrojem pitné vody. Při situačním monitoringu bylo zjištěno riziko zhoršení kvality vzhledem k intenzivnímu odčerpávání pitné vody. Musí být zahájen operativní monitorovací program pro kontrolu trendu ve vývoji kvality vody.

Útvar podzemní vody je v ledovcovém nánosovém písku před čelem ledovce s miocénovými písky a jíly v podloží a netříděným ledovcovým sedimentem v nadloží. Geologii na místě komplikuje několik místních zvodnělých vrstev-aquiferů a izolátorů-aquitardů<sup>9</sup>. Útvar podzemní vody je stanoven na 2 km × 2 km × 10 m, a je umístěn v hloubce 20-30 m pod povrchem. Přirozené složení podzemní vody je anaerobní voda bez dusičnanů, se sírany a redukovaným železem, ale bez sulfanu a metanu. Jedním z možných znečištění útvaru podzemní vody je vniknutí kyslíku do vodonosné vrstvy jako výsledek odčerpání vody a doprovodného poklesu hladiny podzemní vody.

V útvaru podzemní vody bylo vzorkováno během situačního monitoringu 9 vrtů pro chemickou analýzu, 6 vrtů je nyní možno použít pro odběr vzorku. V operativním monitorovacím plánu bylo rozhodnuto zaměřit se na monitorování jednoho vrtu dvakrát ročně. Úkolem operativního monitorování bylo zjistit s 95% pravděpodobností 20 % zhoršení kvality. Jako směrný ukazatel bylo vybráno rozpuštěné železo, které je citlivým indikátorem oxidace vodonosné vrstvy (snižující se koncentrace železa se vzrůstající oxidací), spolu s redoxním potenciálem jako potvrzujícím ukazatelem. Kyslík, pH, elektrická vodivost a redoxní potenciál byly použity jako on-line indikátory stability odběru vzorků, a sodík, vápník a chloridy jako obecné parametry kvality podzemní vody. Zde budou diskutovány pouze dva klíčové parametry, rozpuštěné železo a redox potenciál.

Pro zajištění souladu monitorovacího programu s danými cíli byla nejprve provedena validační studie odběru vzorku, zahrnující všechny dostupné vrty, a na základě získaných výsledků byl sestaven rutinní program odběru vzorků pro kontrolu kvality, který byl realizován v monitorovacím programu pro vybraný monitorovaný vrt.

Vlastnosti útvaru podzemní vody byly shrnuty na základě předchozích monitorovacích aktivit (situační monitoring). Souhrn pro dva klíčové parametry je uveden v tabulce A1.

<sup>9</sup> Aquifer: podzemní vrstva – nesoucí vodonosnou propustnou horninu nebo propustné směsi nezapevněných materiálů. Aquitard: geologická formace vrstev složená buď z jílu nebo , nebo na neporézní hornině, která omezuje průtok vody z jedné vodonosné vrstvy do druhé.

Směrodatná odchylka zde zahrnuje variabilitu v čase a prostoru (mezi objekty) a také nejistotu měření (vzorkování a analytiku), tj. jedná se o celkovou variabilitu.

**Tabulka A1 Klíčové chemické parametry pro 9 vrtů útvaru podzemní vody ze situačního monitoringu**

|  | Redox potenciál                                       | Rozpuštěné železo             |
|--|---|-------------------------------|
|  | mV  | mg/l                          |
| Průměr   | -123  | 1,1                           |
| CV <sup>1</sup>  | 27 %  | 56 %                          |
| Hlavní příčina nejistoty   | Působení kyslíku během odběru vzorku a on-line měření | Filtrace vzorku před analýzou |
| <sup>1</sup> CV zahrnuje variabilitu v čase a prostoru (mezi cíli) a také nejistotu měření, tj. jedná se o celkovou variabilitu. |   |                               |

Chemická data svědčí o tom, že je složení podzemní vody skoro stejné v čase a místě s ohledem na hlavní komponenty (data nejsou uvedena, CV 1,9–16 %), kdežto variabilita je vysoká pro redoxní parametry (kyslík, redox potenciál a rozpuštěné železo). Očekávané hlavní příčiny nejistoty jsou uvedeny v tabulce A1 pro dva klíčové parametry, které byly pod kontrolou během odběru vzorků.

### A3 Postup při odběru vzorku

Odběr vzorků byl prováděn v souladu s monitorovací metodou pro podzemní vody v kraji Århus se stabilními, jednoúčelovými čerpadly (Grundfos MP1) zapojovanými v polovině kontrolního intervalu každého vrtu. Výkony čerpadla byly 1-2 m<sup>3</sup>/h (proplach vrtu) s 10% snížením těsně před odebráním vzorku. Dva ze šesti vrtů byly jímací vrty o velkém průměru, vybavené čerpadly o vysokém výkonu. Z nich bylo čerpáno 40-60 m<sup>3</sup>/h k proplachu vrtu a pak se výkon čerpadla snížil těsně před odběrem vzorku. Během proplachu vrtu byl vývoj kvality vody sledován on-line měřením kyslíku, pH, elektrické konduktivity a redox potenciálu, dokud nebyly odečty stabilní, a teprve pak byly odbírány vzorky. Během vzorkování byl vyplněn záznam o odběru, zahrnující i výkon čerpadel a doby čerpání, stejně jako<sup>10</sup> měření vodní hladiny.

### A4 Strategie studie – dvojité dělené replikáty

Pro strategii studie byla zvolena replikátní metoda s dvojitým dělením tak, aby poskytla odhady heterogenity v útvaru podzemní vody (odchylky mezi objekty od vrtu k vrtu a během určité doby) a nejistoty měření, rozdělené tak, aby poskytly nejistotu odběru vzorku a analytickou nejistotu.

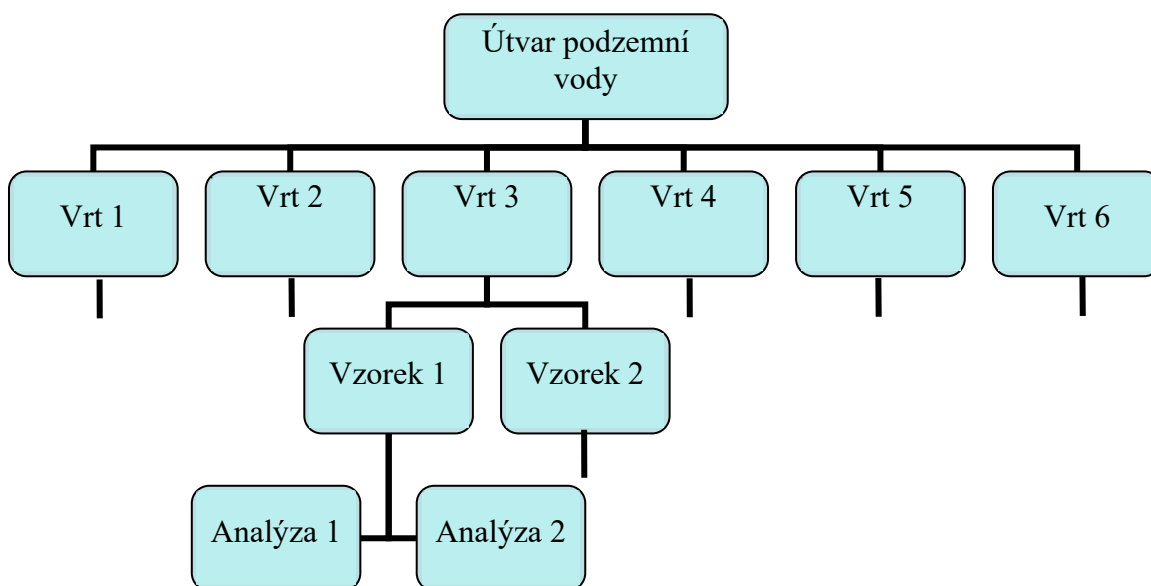
Důležité je zvolit mezi výpočty absolutního nebo relativního rozpětí. Vzhledem k tomu, že koncentrace analytu se mění s místem odběru vzorku o faktor 4, pro výpočty se použilo relativní rozpětí – viz dále oddíl 9.2.

#### A4.1 Validace

Cílem validačního programu bylo zajistit, aby mohla být dosažena taková nejistota měření, která by splňovala stanovené požadavky na kvalitu, a popsat složky nejistoty, aby bylo možné identifikovat položky ke zlepšení, pokud to bude nutné. Validační program

<sup>10</sup> Vodní hladina spodního sedimentu ve vrtu představuje horní povrch zóny nasycení. Zóna nasycení je tam, kde jsou póry a pukliny podloží nasyceny vodou.

byl připraven pro odběr vzorků ze šesti vrtů, dvou nezávislých odběrů vzorků z každého vrtu a dvou podvzorků na analyzovaný vzorek, viz obrázek A1.

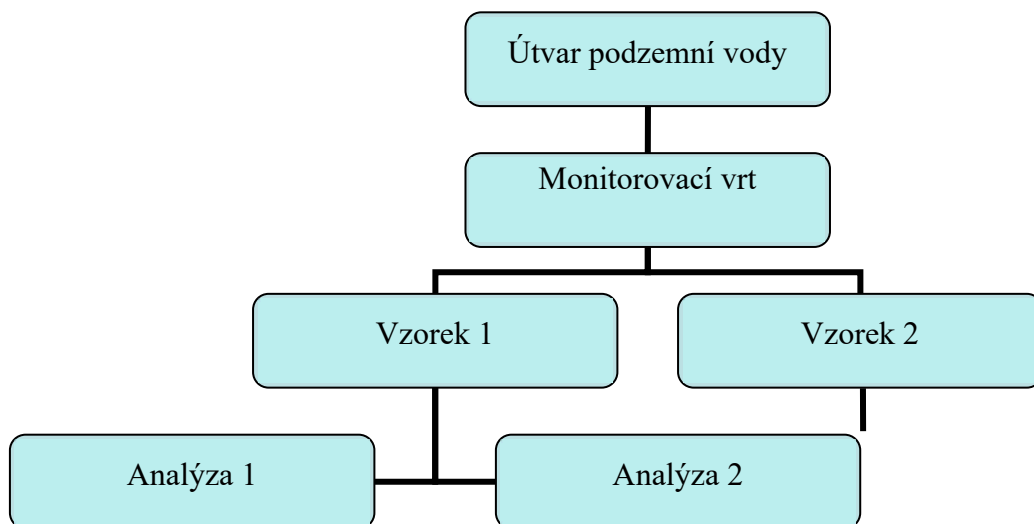


**Obrázek A1.** Přehled strategie pro validaci

V jednom vzorkovacím kole validační studie bylo odebráno celkem 12 vzorků a 24 podvzorků bylo odesláno k analýze. Žádný ze vzorků podzemní vody nevykazoval naměřené hodnoty rozpuštěného kyslíku vyšší než 0,1 mg/l. Naměřený nízký redox potenciál (– 200 až – 110 mV) odpovídá nepřítomnosti kyslíku (< 0,1 mg/l) a vysokým koncentracím rozpuštěného železa (0,92 až 2,8 mg/l).

#### **A4.2 Řízení kvality**

Cílem programu řízení kvality pro operativní monitorování bylo zajistit, aby nejistota měření nevzrůstala s časem během monitorování. Program řízení kvality byl připraven po pečlivém vyhodnocení výsledků z validační studie. Řízení kvality bylo navrženo tak, aby zahrnovalo duplikátní odběr vzorků, každý s duplicitní analýzou, při jednom ze dvou každoročních vzorkování v rámci monitorovacího programu, viz obrázek A2. Program řízení kvality zahrnoval šest případů odběru vzorků z jednoho monitorovaného vrtu.



**Obrázek A2.** Přehled návrhu řízení kvality, znázorněno pro jedno vzorkování

Předběžná úprava vzorku a analytické požadavky pro dva klíčové parametry (redox potenciál a rozpuštěné železo) jsou uvedeny v tabulce A2.

**Tabulka A2 Příprava a analytický program**

| Redox potenciál    | Rozpuštěné železo  |
|--------------------|--|
| Analyzován on-line | Filtrace on-line, konzervace kyselinou dusičnou, laboratorní analýza |

## A5 Příprava vzorků a analýza

On-line duplikátní měření/odběr podvzorků pro laboratorní analýzu byly provedeny vyvedením rozdělených toků vzorků a zacházením s každým z toků nezávisle. To znamená, že „analytická nejistota“, kterou dostaneme při použití duplicitní strategie, obsahuje také nejistoty odběru podvzorků, předběžné úpravy, jako jsou filtrace, a transport.

Vzorky byly filtrovány on-line za nepřístupu kyslíku přes 0,45  $\mu\text{m}$  membránové filtry z acetátu celulózy a podvzorky pro analýzu kovů byly konzervovány na místě okyselením kyselinou dusičnou. Podvzorky byly uchovávány během přepravy do analytické laboratoře v polyetylenových nádobách ve tmě při méně než 10  $^{\circ}\text{C}$ .

### A5.1 Analýzy v terénu

Proud vzorku byl čerpán přes on-line měřicí sestavu průtokové cely se senzory, zařazenými v sériích. Senzor používaný pro redox potenciál je popsán v tabulce A3. Řízení kvality nebylo při on-line měřeních v terénu prováděno.

**Tabulka A3 On-line senzor používaný pro měření redox potenciálu**

| Parametr        | Přístroj   | Cela        | Přesnost přístroje | Kalibrace a kontrola |
|-----------------|------------|-------------|--------------------|----------------------|
| Redox potenciál | WTW pH 340 | Sensolyt Pt | $\pm 2$ mV         | denní servis         |



## A5.2 Laboratorní analýzy

Analýzy byly prováděny v nezávislé laboratoři za použití akreditované metody, která byla podrobena požadovanému zajištění kvality a řízení kvality analýz. Metody a výkonnostní data z řízení kvality jsou uvedeny v tabulce A4.

**Tabulka A4 Metodické a výkonové údaje z kontroly kvality pro laboratorní analýzy železa**

| Metoda   | Opakovatelnost | Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost | Rozšířená nejistota | Mez detekce |
|--|----------------|--------------------------------------|---------------------|-------------|
| ICP-AES  | 0,95 %         | 4,3 %                                | 8,6 %               | 0,01 mg/l   |
| POZNÁMKA: údaje o výkonnosti platí pro hladiny železa nad 0,2 mg/l |                |                                      |                     |             |

Pro kontrolu kvality byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) VKI Metal LL2, s certifikovanou hodnotou železa 0,200 mg/l, což poskytlo odhad analytického vychýlení (bias) + 1,9 % z 92 kontrolních výsledků.

Replikovaná data byla zpracována pomocí metody relativního rozpětí, viz oddíl 9.2. Použité metody výpočtů jsou uvedeny v tabulce A5. Pro srovnání byly odhady nejistoty vypočítány za použití ANOVA, viz oddíl 9.3, a pomocí RANOVA [21, 22].

Výskyt systematických chyb při odběru vzorků nebyl hodnocen kvantitativně, ale konzistence dosažených výsledků byla použita jako kvalitativní kontrola systematických chyb. Například pokud by rozpuštěné železo bylo stanoveno nad 0,1 mg/l ve stejném vzorku, ve kterém byl stanoven kyslík nad 0,1 mg/l, indikovalo by to systematickou chybu odběru vzorku anebo chybu předběžné přípravy. Podobným způsobem byly prověřovány redox potenciál a obsah kyslíku, aby byly systematické chyby pod kontrolou.

## A6 Výsledky

Výpočty relativního rozpětí ve validační studii jsou uvedeny pro rozpuštěné železo v tabulce A5. Výpočty redoxního potenciálu byly provedeny obdobně.

**Tabulka A5 Výpočty relativního rozpětí pro validační studii, rozpuštěné železo**

| Vrt    | S1A1<br>mg l <sup>-1</sup> | S1A2<br>mg l <sup>-1</sup> | S2A1<br>mg l <sup>-1</sup> | S2A2<br>mg l <sup>-1</sup> | Průměr<br>mg l <sup>-1</sup> | $d_1$<br>%   | $d_2$<br>%      | $d$<br>% |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------|-----------------|----------|
| 99.474 | 0,815                      | 0,834                      | 0,912                      | 0,893                      | 0,86                         | 2,2          | 2,2             | 9,03     |
| 99.468 | 1,8                        | 1,83                       | 1,94                       | 1,93                       | 1,88                         | 1,6          | 0,5             | 6,40     |
| 99.469 | 1,69                       | 1,68                       | 1,79                       | 1,77                       | 1,73                         | 0,6          | 1,2             | 5,48     |
| 99.916 | 2,62                       | 2,61                       | 2,83                       | 2,84                       | 2,73                         | 0,4          | 0,4             | 8,07     |
| 99.327 | 1,66                       | 1,63                       | 1,58                       | 1,59                       | 1,62                         | 1,9          | 0,6             | 3,72     |
| 99.371 | 1,52                       | 1,53                       | 1,47                       | 1,50                       | 1,51                         | 0,7          | 2,0             | 2,66     |
|        |                            |                            |                            | Průměr                     | 1,72                         | 1,21         | 1,14            | 5,89     |
|        |                            |                            |                            | $s$                        | 0,604                        |              |                 |          |
|        | $d_{anal} =$               | 1,18                       |                            |                            |                              | Analýza      | $CV_{anal}$     | 1,04 %   |
|        | $d_{meas} =$               | 5,89                       | $CV_{meas} =$              | 5,22                       |                              | Odběr vzorku | $CV_{samp}$     | 5,22 %   |
|        |                            |                            |                            |                            | Mezi vzorkovanými objekty    |              | $CV_{target} =$ | 35 %     |

Data z validační studie (šest různých vrtů) při použití výpočtu relativních rozpětí jsou uvedena v tabulce A6.

**Tabulka A6 Relativní rozšířená nejistota pro analýzu a odběr vzorku získané během validace s použitím výpočtů relativních rozpětí**

|                                 | Analýza | Odběr vzorku |
|---------------------------------|---------|--------------|
| Redox potenciál                 | 5,2 %   | 15 %         |
| Koncentrace rozpuštěného železa | 2,1 %   | 10 %         |

Pro srovnání jsou v tabulce A7 uvedeny výsledky získané s použitím absolutního rozpětí, ANOVA a RANOVA (robustní analýza rozptylu). Pro rozšířenou nejistotu se statistické odhady jen mírně odlišují od těch získaných jednoduchým výpočtem z rozpětí. Též výpočty za použití absolutního rozpětí vykazují podobné výsledky v tomto případě, kdy se koncentrace liší jen faktorem čtyřikrát.

**Tabulka A7 Relativní rozšířená nejistota pro analýzu a odběr vzorku pro rozpuštěné železo získané během validace s použitím různého způsobu výpočtu**

|  | Analýza | Odběr vzorku |
|--|---------|--------------|
| Relativní rozpětí  | 2,1 %   | 10,4 %       |
| Absolutní rozpětí <sup>1</sup>   | 1,8 %   | 10,5 %       |
| ANOVA  | 1,6 %   | 9,6 %        |
| RANOVA   | 1,8 %   | 9,9 %        |
| <sup>1</sup> Výsledky výpočtů pomocí absolutního rozpětí pro rozpuštěné železo z příručky Eurachem [24]. |         |              |

Statistické odhady získané s pomocí statistiky rozpětí během řízení kvality (šest vzorkování) jsou uvedeny v tabulce A8.

**Tabulka A8 Relativní rozšířená nejistota pro analýzu a odběr vzorku získané během řízení kvality s použitím výpočtů rozpětí**

|                   | Analýza | Odběr vzorku |
|-------------------|---------|--------------|
| Redox potenciál   | 18 %    | 3,8 %        |
| Rozpuštěné železo | 2,5 %   | 3,6 %        |

V programu řízení kvality monitorování (data a výpočty nejsou uvedeny) převládala v celkové nejistotě variabilita mezi vzorkováními (mezi objekty, 9,9 %) pro parametry analyzované v laboratoři (rozpuštěné železo, 2,5 % nejistota), zatímco nejistota analýzy (18 %) byla skoro stejně významná jako nejistota mezi objekty (23 %) pro on-line měření (redox potenciál). Příčinou vysokého příspěvku u on-line měření je to, že během řízení kvality byla provedena on-line duplikátní měření dvěma různými přístroji oproti validační studii provedené s jediným přístrojem pro všechna duplikátní měření. Proto nejistota analýzy včetně příspěvku variability přístroj od přístroje byla pro redox potenciál mnohem vyšší při řízení kvality (18 %) než ve validační studii (5,2 %). Pro koncentraci rozpuštěného železa byla rozšířená nejistota analýzy srovnatelná při validaci s následným řízením kvality (2,1 % a 2,5 % v uvedeném pořadí). Rozšířená nejistota odběru vzorku byla nižší, pokud se během řízení kvality vzorkoval při validaci pouze jeden vrt při různých termínech odběru vzorků (3,6-3,8 %), než když se vzorkovaly různé vrty ve stejném čase (10-15 %). *CV* mezi objekty (variabilita od jednoho termínu vzorkování k dalšímu) při řízení kvality byla malá pro rozpuštěné železo (9,9 %), ale větší pro redox potenciál (23 %).

Pokud se požaduje kontinuální kontrola nejistoty odběru vzorku, mohla by se kontrolní data vynášet do regulačních diagramů, viz oddíl 8.2, aby poskytla dostatečně včas upozornění na vzrůstající nejistotu (náhodné chyby) u každého vzorkování.

## A7 Poznámky

Počet opakování (šest) v této studii byl menší, než se používá ve většině případů, a proto se musí vzít při hodnocení výsledků v úvahu riziko snížení spolehlivosti odhadů nejistoty.

Příspěvek k nejistotě z vychýlení při odběru vzorku byl určen pouze prostřednictvím hodnocení konzistence měření získaných z různých souvisejících chemických parametrů (koncentrace kyslíku, rozpuštěného železa, redox potenciál) a zhodnocení podporuje závěr, že při odběru vzorku a předběžné přípravě vzorku se povedlo vyloučit systematické chyby (vychýlení, bias) způsobené působením kyslíku a ucpáním filtru.

## A8 Posouzení vhodnosti pro daný účel

Data ukazují, že požadavek na rozšířenou nejistotu měření nižší než 20 % by mohl být splněn pro rozpuštěné železo (validace odběru vzorku) a že požadovaná nejistota měření byla v praxi dosažena během rutinního monitorování (řízení kvality odběru vzorku). Kromě toho data ukazují, že pokud by bylo požadováno zlepšení jistoty monitorování, zlepšení pro rozpuštěné železo by se dalo dosáhnout zvýšením hustoty monitoringu (dominující nejistota mezi objekty), zatímco zlepšení nejistoty on-line měření by mohlo pomoci redoxnímu potenciálu (velký příspěvek nejistoty analýzy).

## A9 Zprávy a interpretace

Jednotlivá data měření pro rozpuštěné železo z monitorovacího vrtu musí být uváděna s rozšířenou relativní nejistotou 4,0 %, pokud průběžné řízení kvality podporuje, že taková nejistota je zachovávána.

## A10 Shrnutí

| Koncentrace<br>rozpuštěného<br>železa<br>v podzemní vodě | Rozšířená nejistota |         |        | Variabilita mezi<br>objekty<br>CV |
|--|---------------------|---------|--------|-----------------------------------|
|  | Odběr<br>vzorku     | Analýza | Měření |                                   |
| Validace   | 10 %                | 2,1 %   | 11 %   | 35 % <sup>1</sup>                 |
| Řízení kvality   | 3,6 %               | 2,5 %   | 4,4 %  | 9,9 % <sup>2</sup>                |

<sup>1</sup>Ve validační studii byla variabilita mezi objekty variabilitou mezi vrty

<sup>2</sup>Při řízení kvality představovala variabilita mezi objekty variabilitu mezi jednotlivými vzorkováními.

Poznámka: Tato stránka je ponechána záměrně prázdná.

## Příloha B Železná ruda

| Měřená veličina   |                                |                    |                              | Odhad nejistoty      |                                      |                    |
|---|--------------------------------|--------------------|------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Analyt/metoda   | Jednotka                       | Odvětví/matrice    | Vzorkovaný objekt            | Účel                 | Strategie                            | Statistická metoda |
| Celkové železo XRF  | % Fe (hmotn.) v sušeném vzorku | Těžba železné rudy | Položka: 24hodinová produkce | Nejistota vzorkování | Vyvážené trojitě dělení <sup>1</sup> | Rozpětí            |
| <sup>1</sup> Triplikáty z každé položky (šarže) analyzované v duplikátech |                                |                    |                              |                      |                                      |                    |

### B1 Cíl

Cílem je stanovení nejistoty odběru vzorků na obsah železa ve vysoce obohacených peletách železné rudy vyráběných v LKAB, když se odběr vzorků provádí podle normy ISO 3082 pro železné rudy<sup>11</sup>.

### B2 Úkol a vzorkovaný objekt

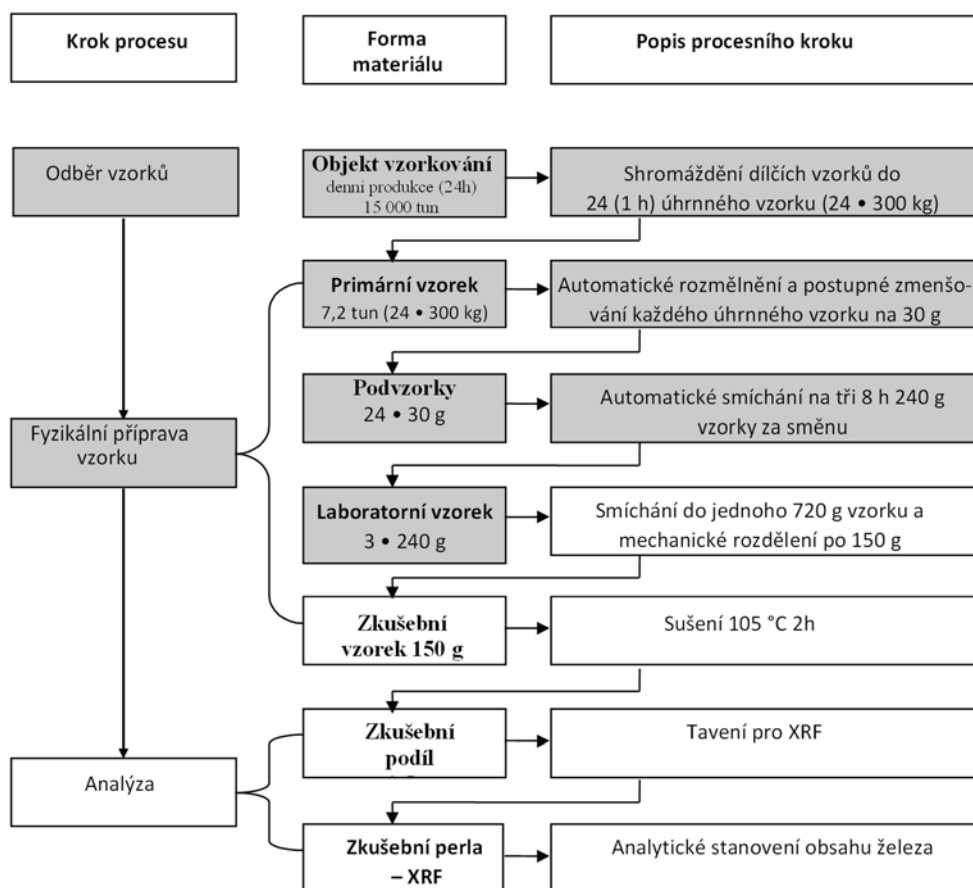
Hlavní produktovou řadou LKAB jsou pelety ze železné rudy. Vyrábějí se z jemně mleté, vysoce koncentrované železné rudy smíchané s přísadami (s jedinou nebo s více: dolomit, olivín, křemenec a vápenec) a pojiva před válcováním do 10–15 mm kuliček před oxidačním slinováním při 1250 °C. Cíl vzorkování, šarže, představuje jeden den (tři směny, 24 hodin) výroby pelet.

### B3 Postup odběru vzorku

Odběr vzorků znázorněný na obrázku B1 odpovídá normě ISO 3082 (2000) pro železné rudy. Odběr vzorků pelet v peletizačním závodě je realizován automatickým vzorkovačem z dopravníkového pásu. Jeden náběr pro *primární vzorek* se odebírá každé 4 minuty, což odpovídá přibližně 300 kg za hodinu. Po jedné hodině se vzorek (300 kg) automaticky rozdělí dělením. Jedna část se používá pro screeningovou analýzu a jedna část (přibližně 30 g) se ponechá pro chemickou analýzu. Po 8 hodinách se těchto osm 30 g porcí, *podvzorků*, smíchá dohromady na 240 g vzorek a automaticky se rozemele. Tři 240 g vzorky, *laboratorní vzorek* připravený během jednoho výrobního dne, jsou transportovány do analytické laboratoře, kde jsou smíchány a rozděleny na 150 g dávky. Jeden 150 g podíl, *zkušební vzorek*, se vysuší a z tohoto vysušeného *zkušební vzorku* se analyzuje *zkušební podíl* 0,5 g. Počet náběrů z jedné šarže je v tomto případě 360 (každé čtyři minuty za 24 hodin).

Tento postup odběru vzorků je obecnou strategií pro kvantifikaci několika parametrů pelet železné rudy, jako je distribuce velikosti částic, metalurgické a mechanické vlastnosti.

<sup>11</sup> ISO 3082:2000. Železné rudy – Postupy odběru vzorků a přípravy vzorků. (Pozn. Překl. nová verze byla vydána v roce 2018.)



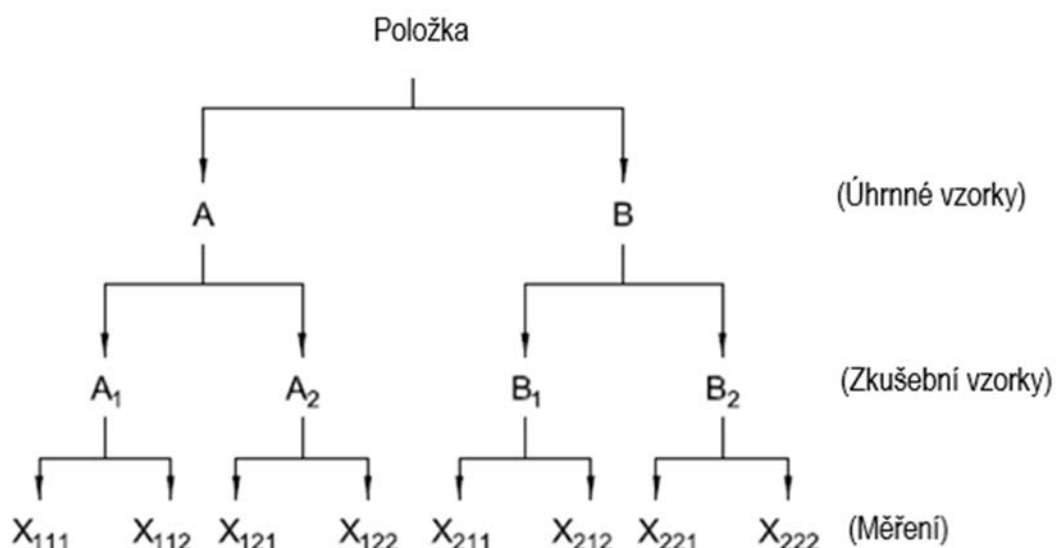
**Obrázek B1.** Schematický diagram vzorkování a analýzy železné rudy na LKAB, Kiruna

## B4 Strategie studie – dvojité dělení

Strategie studie byla sestavena pomocí normy ISO 3085 Metoda 1 (obrázek B2) jako šablony. Upravenou strategii použitou v této studii uvádí obrázek B3. Tato strategie používá duplicitní analýzy tří vzorků, každý za směnu, které reprezentují objekt vzorkování, tj. pelety vyrobené za jeden výrobní den. Avšak tyto tři vzorky, odpovídající jednotlivým směnám jsou časově odděleny, takže pokud by se obsah železa během 24 hodin významně měnil, vedlo by to k nadhodnocení nejistoty vzorkování. O této otázce dále pojednává oddíl B7 níže. Tento přístup bere do úvahy pouze preciznost. Celková analytická variabilita v průběhu času, jakož i jakékoli analytické vychýlení (bias) jsou převzaty z odhadu analytické nejistoty laboratoře.

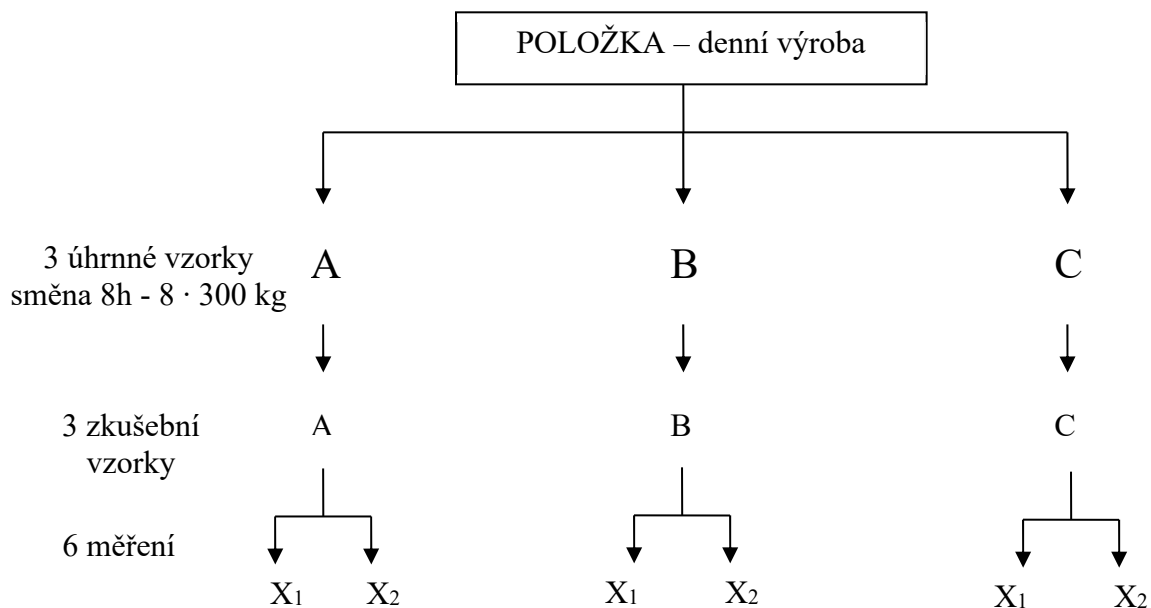
### B 4.1 Validace

Validační studie byla sestavena pomocí protokolu normy ISO 3085 metody 1 jako šablony, jak to znázorňuje obrázek B2.



**Obrázek B2.** Experimentální strategie s využitím duplikátů – ISO 3085 metoda 1

Modifikovanou strategii s odděleným odběrem vzorků v průběhu tří směn a žádného rozdělování zkušební vzorku a duplikátní analýzou použitou v této studii znázorňuje obrázek B3.



**Obrázek B3.** Experimentální strategie, upravená metoda 1 podle ISO 3085, rozdělení primárního vzorku na tři vzorky podle směn (240 g) a rozdělení na zkušební vzorek (150 g), duplikát měření každého zkušební vzorku

## B4.2 Řízení kvality

Program kontroly kvality lze nastavit ročním opakováním validačního experimentu se třemi vzorky ze šarže – celkem 18 analýz.

## B5 Příprava vzorků a analýza

Laboratorní vzorek (720 g) se rozdělí pomocí mechanického děliče a zkušební vzorek (150 g) se pak suší (105 °C, 2 h). Zkušební podíl (0,5 g) se smísí s tavidlem a roztaví se do skleněné perly, která se měří pomocí XRF. Přístroj XRF je kalibrován pomocí certifikovaných referenčních materiálů. Obsah železa se vypočítá z rozdílu: 100 % minus nečistoty a minus kyslík. Rozšířená nejistota udávaná laboratoří je 0,20 % Fe na úrovni 68 %.

## B6 Výsledky

### B6.1 Výpočty rozpětí a odhad směrodatné odchylky odběru

Celková variabilita při výrobě, včetně analýzy, odběru vzorků a variabilita produktu za 1 rok (září 2004 až listopad 2005), je 0,16 % Fe, vyjádřeno jako jedna směrodatná odchylka na úrovni železa 68 % Fe.

Tato směrodatná odchylka sestává z následujících částí

$$s_{total}^2 = s_{production}^2 + s_{samp}^2 + s_{anal}^2 \quad \text{a podíl měření představuje}$$

$$s_{meas}^2 = s_{samp}^2 + s_{anal}^2$$

Výsledky a výpočty z údajů během jednoho týdne v prosinci 2005 jsou uvedeny v tabulkách B1 až B3. Výchozí data ( $n = 42$ ) uvádí tabulka B4.

**Tabulka B 1 Výpočty rozpětí pro analytickou část – údaje o železné rudě z tabulky B4**

| Parametr                                       | % Fe  | Poznámka            |
|--|-------|---------------------|
| Analýza – průměrný rozpětí duplikátů           | 0,046 |                     |
| Analýza – směrodatná odchylka. Odhad z rozpětí | 0,041 | s = rozpětí / 1,128 |

Odhadovaná analytická variabilita za podmínek opakovatelnosti je  $s = 0,041$  % Fe vyjádřená jako jedna směrodatná odchylka. Průměrné rozpětí duplicitních analýz se odhaduje na 0,046 % Fe. Z duplicitních měření se standardní odchylka, 0,041 % Fe, získá dělením rozpětí faktorem 1,128, když je rozpětí založeno na duplikátech ( $n = 2$ ). To pak představuje směrodatnou odchylku pro *jediné analytické měření*.

**Tabulka B2 Výpočty rozpětí pro část měření – data o železné rudě z tabulky B4**

| Parametr  | % Fe  | Poznámka            |
|---|-------|---------------------|
| Měření – střední rozpětí z triplikátů   | 0,050 |                     |
| Měření – směrodatná odchylka z rozpětí  | 0,030 | s = rozpětí / 1,693 |
| POZNÁMKA duplikátní měření při třech samostatných 8hodinových směnách během výrobního dne |       |                     |

Odhadovaná variabilita měření za podmínek opakovatelnosti je  $s = 0,030$  % Fe. Průměrné odhadované rozpětí je 0,050 % Fe. Z triplikovaných měření se směrodatná odchylka 0,030 % Fe získá dělením rozpětí faktorem 1,693. To pak představuje směrodatnou odchylku pro *jediné měření za směnu*.



**Tabulka B3 Výpočty vzorkovací části – údaje o železné rudě**

| Parametr                         | % Fe   | Poznámka  |
|----------------------------------|--------|---|
| Měření – směrodatná odchylka     | 0,030  | Měření (vzorkování + analýza)                                       |
| Analýza – směrodatná odchylka    | 0,041  | Analytická část   |
| Vzorkování – směrodatná odchylka | < 0,01 | $s_{samp} = \sqrt{0,030^2 - \left(\frac{0,041}{\sqrt{3}}\right)^2}$ |

Vzorkovací část variability, <0,01 % Fe, se získá pomocí následující rovnice pro 3 replikáty – viz oddíl 9.4:

$$s_{samp} = \sqrt{s_{meas}^2 - \left(\frac{s_{analysis}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

### B6.2 Validace vychýlení analýzy

Porovnání s dlouhodobou studií zkoušení způsobilosti nevykazuje žádné významné analytické vychýlení (bias).

### B6.3 Validace vychýlení vzorkování a analýzy

Dlouhodobá studie porovnávající výsledky s měřením u zákazníka, který měřil obsah železa ve stejné šarži, nevykazují žádné významné vychýlení (údaje získané z LKAB, osobní komunikace).

### B6.4 Nejistota měření

Část rozšířené nejistoty náležející opakovatelnosti (95% konfidenční interval,  $k = 2$ ) získané v této studii je 0,08 % Fe ( $2 \cdot 0,041$  % Fe). Z analytické laboratoře na LKAB byl získán podíl vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti u rozšířené nejistoty rovnající se 0,14 % Fe. Rozšířená analytická nejistota se odhaduje na 0,20 % Fe. Rozšířená nejistota pro vzorkování je <0,02 % Fe ( $<2 \cdot 0,01$  % Fe) a pro nejistotu měření 0,20 % Fe.

## B7 Poznámky

Pro srovnání byly výpočty provedeny také pomocí ANOVA na čtyřech vzorcích (žádné chybějící údaje) z období mezi 14. listopadem a 17. prosincem 2005 s podobnými výsledky. Hodnota  $s_{anal}$  z ANOVA je 0,039 % Fe a ze statistik rozpětí 0,041 % Fe ( $n = 1$ ) a nejistota vzorkování se při použití F-testu významně neliší od nuly.

Odhadovaná nejistota vzorkování je zde nízká. Nevýhodou odhadů založených na časově oddělených triplikátech je, že takový postup by mohl vést k nadhodnocení kvůli výrobním odchylkám. V tomto případě můžeme dojít k závěru, že nedochází k nadhodnocení, protože nejistota vzorkování se odhaduje jako nevýznamná.

## B8 Zhodnocení vhodnosti těchto měření k danému účelu

S takto nízkou nejistotou vzorkování je tento postup vzorkování pro stanovení Fe v peletách železné rudy vhodný pro daný účel. Získala se nízká nejistota vzorkování, protože zde použité vzorkovací zařízení je navrženo pro vzorkování několika parametrů, které jsou ve větší míře heterogenní, např. distribuce velikosti částic.

## B9 Zprávy a interpretace

Analytický výsledek lze uvádět, např. jako Fe 68,0 %  $\pm$  0,2 %.

## B10 Shrnutí

Všechny hodnoty jsou uvedeny jako nejistota pro přibližně 95% konfidenční úroveň u koncentrace železa pro objekt vzorkování za jeden kalendářní den. Náhodná část rozšířené analytické nejistoty je 0,08 % Fe a náhodná část nejistoty vzorkování je <0,02 % Fe. V tomto případě je náhodná nejistota vzorkování menší než polovina náhodné analytické nejistoty. Zkouška se však provádí během jednoho produkčního týdne a nejistota vzorkování se může lišit v závislosti na produkčních podmínkách.

Nejistota měření, včetně odběru vzorků a analýzy, jakož i náhodných a systematických vlivů, se odhaduje na 0,20 % Fe.

| Rozšířená nejistota pro šarži (24 h) |                      |           | Variabilita mezi objekty                |
|--------------------------------------|----------------------|-----------|---|
| Odběr vzorku                         | Analýza <sup>1</sup> | Měření    | Typická variabilita výroby <sup>2</sup> |
| < 0,02 % Fe                          | 0,20 % Fe            | 0,20 % Fe | 0,16 % Fe                               |

<sup>1</sup>Získáno z analytické laboratoře LKAB. Odhadováno podle Nordtest TR 537 [33].  
<sup>2</sup>Směrodatná odchylka měřená během jednoho roku (září 2004 až listopad 2005).

## Poděkování

Autoři jsou vděční za veškerou pomoc a údaje poskytnuté LKAB, Kiruna, Švédsko.

## B11 Výchozí data pro železnou rudu

Tabulka B4

**Odběr vzorků v jednom týdnu v prosinci 2005 podle upravené metody 1 ISO 3085 – odběr rozdělen do tří zkušebních vzorků a duplicitní měření u každého vzorku**

| Datum odběru | Odběr | Vzorek 1  |           | Vzorek 2  |           | Vzorek 3  |           |
|--------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|              | $x_i$ | $x_{i11}$ | $x_{i12}$ | $x_{i21}$ | $x_{i22}$ | $x_{i31}$ | $x_{i32}$ |
|              | % Fe  | % Fe      | % Fe      | % Fe      | % Fe      | % Fe      | % Fe      |
| 2005-12-12   | 68,05 |           |           | 68,02     | 68,11     | 68,01     |           |
| 2005-12-13   | 68,07 | 68,09     |           | 67,97     | 68,08     | 68,05     | 68,14     |
| 2005-12-14   | 68,11 | 68,03     | 68,15     | 68,09     | 68,11     | 68,16     | 68,14     |
| 2005-12-15   | 68,07 | 68,13     | 68,01     | 68,05     | 68,07     | 68,08     | 68,05     |
| 2005-12-16   | 68,06 | 68,05     | 68,08     | 68,09     | 68,04     | 68,05     | 68,06     |
| 2005-12-17   | 68,03 | 68,06     | 68,05     | 67,99     | 68,02     | 68,06     | 68,02     |
| 2005-12-18   | 68,02 |           |           | 68,03     | 68,00     | 68,03     | 68,02     |

## Příloha C Vitamín A v dětské ovesné kaši

| Měřená veličina                 |          |                              |                   | Odhad nejistoty |                          |                    |
|---------------------------------|----------|------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|
| Analyt/metoda                   | Jednotka | Odvětví / matrice            | Vzorkovaný objekt | Účel            | Strategie                | Statistická metoda |
| Vitamín A (jako retinol) / HPLC | µg/100 g | Potravina dětská ovesná kaše | Vyrobená šarže    | Měření          | Vyvážená, dvojitě dělení | ANOVA              |

### C1 Cíl

Cílem je odhadnout nejistotu měření a příspěvky odběru vzorku a analýz. Odhady jsou založeny na vzorcích z jednoho typu dětské ovesné kaše odebrané z 10 různých šarží (viz tabulka C1) s použitím postupu, kdy se odebírají duplicitní vzorky z každé šarže.

### C2 Úkol a vzorkovaný objekt

Při výrobě dětské (kojenecké) ovesné kaše se přidává vitamín A (retinol) jako premix (spolu s vitamínem D a vitamínem C)<sup>12</sup>. Tento premix je minoritní přísadou. Všechny přísady se před rozdělením do jednotlivých balení důkladně promíchají. Dřívější analýza ukazovala na větší rozdíly v analytických výsledcích mezi baleními, než se předpokládalo. Nejistota měření 20-30 % by se považovala za přijatelnou. Vystala otázka, zda rozdíl je dán hlavně nejistotou analýzy nebo nejistotou odběru vzorku. Jedna z teorií naznačovala, že vitamín je v balení místy rozložen nestejně, a proto bude vykazovat vyšší nejistotu analýzy, pokud bude zkušební podíl příliš malý<sup>13</sup> (tj. 3–5 g). Možným vysvětlením heterogenity je, že silně lipofilní molekuly vitamínu A se elektrostatickými interakcemi připojují k nerovnoměrně rozloženým lipofilním částem ovocných částic v prášku ovesné kaše. Výrobci doporučují použít navážku o velikosti 40–50 g v případě, že se analyzují vitamíny A, D a C v prášku dětské ovesné kaše.

**Tabulka C1 Údaje o výrobku poskytnuté výrobcem Nestlé**

| Výrobek   | Ovesná kaše s banány a meruňkami   |
|---|------------------------------------|
| Váha šarže, včetně premixu (1 šarže = 2 směšovací kontejnery)   | 1092 kg                            |
| Váha přidávaných vitamínů (premix) v šarži  | 1,228 kg                           |
| Vitamín A v premixu (data z Certifikátu analýzy)  | 9016 IU/g = 2705 µg/g jako retinol |
| Vitamín A přidávaný do šarže  | 304 µg/100 g (retinol)             |
| Vitamín A v přísadách podle specifikace produktu  | 45 µg/100 g (retinol)              |
| Odhadnutá „pravá hodnota“ vitamínu A <sup>1</sup>   | 349 µg/100 g (retinol)             |
| Poznámka: Vitamín A deklarovaný jako retinol – (součet trans- a cis-retinolu)   |                                    |
| <sup>1</sup> Data pro odhad „pravé hodnoty“ vitamínu A v dětské ovesné kaši byla poskytnuta u výrobku vybraného pro validaci výrobcem (Nestlé). |                                    |

<sup>12</sup> Vitamín A je skupina nenasycených výživných organických sloučenin, které zahrnují retinol, retinal, kyselinu retinovou a několik provitaminů. V tomto příkladu se stanovuje retinol.

<sup>13</sup> EN-12823-1 „Potraviny - stanovení vitamínu A pomocí HPLC“ udává zkušební vzorek přibližně 2–20 g.

Aby se mohla porovnat koncentrace měřeného vitamínu A s deklaroványými hodnotami a evropskými regulačními mezemi, je potřeba odhadnout nejistotu měření. K určení náhodné složky měření je zvolena strategie dvojitého dělení. Pro odhad vychýlení je provedeno srovnání s referencí uvedenou v tabulce C1.

### **C3 Postup odběru vzorků**

Obyčejně se používá postup místního odběru jednotlivého vzorku, při kterém se jeden vzorek (jedno balení) z vyrobené šarže použije jako vzorek ke zkoušce a jeho výsledky se srovnávají s deklaroványými hodnotami a zákonnými mezemi.

**Validace.** V této studii byly vybrány dva vzorky z každé z 10 různých šarží jednoho typu práškové dětské ovesné kaše. Každý vzorek představuje jedno balení asi 400 g prášku.

**Řízení kvality.** Řízení kvality (QC) odběru vzorku u různých typů dětské ovesné kaše bylo provedeno vybráním dvou vzorků z každé z 8 šarží různých typů dětské ovesné kaše. Všechny typy ovesné kaše obsahují kromě mletých cereálií i ovoce.

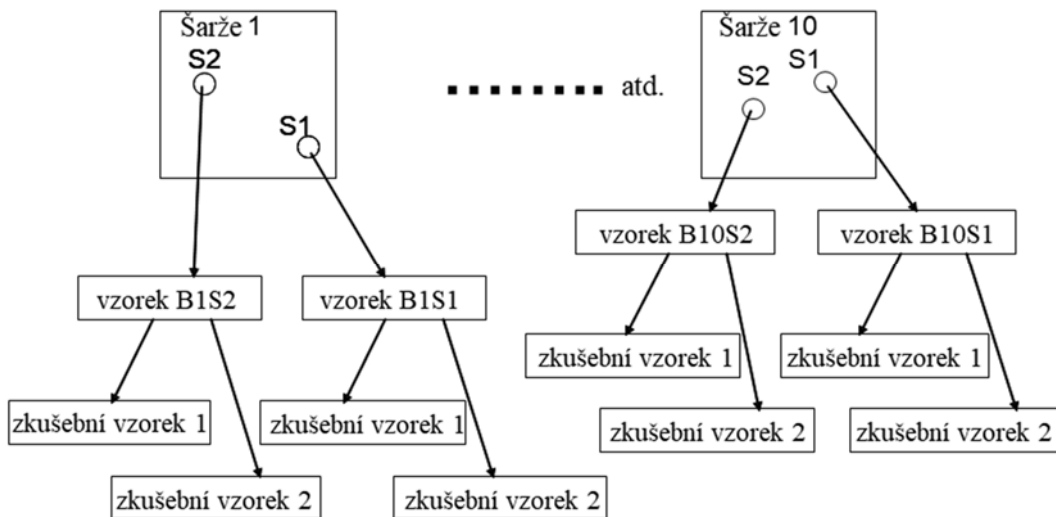
Aby se zachovala kvalita v každém balení výrobku do doby „doporučené spotřeby“ uvedené na obalu práškové ovesné kaše, balí výrobce výrobek do vzduchotěsného sáčku, kterým neprojde světlo. Předpokládá se proto, že během normální doby skladování je degradace vitamínu A zanedbatelná. Odběr vzorků pro validaci provedl výrobce podle stanoveného postupu. Vzorky pro řízení kvality (QC) byly zakoupeny částečně v místě výroby a částečně v maloobchodech. Při získávání vzorků od maloobchodníků byl pozorně dodržován výběr dvou vzorků (každého výrobku) u různých maloobchodníků, ale navíc se zajišťovalo, aby vzorky měly stejné označení šarže. To je důležité, aby se zabránilo přidávání variability mezi šaržemi do zjevné distribuce vzorkování.

### **C4 Strategie studie – dvojité dělené replikáty**

Duplikátní metoda byla zvolena pro zjištění odhadů náhodné složky nejistoty vzorkování. Validace je prováděna u jednoho typu dětské ovesné kaše obsahující ovoce a mleté cereálie. Při odběru vzorku pro řízení kvality (QC) byly testovány různé výrobky dětské ovesné kaše (všechny obsahovaly ovoce a mleté cereálie), aby se zjistilo, zda je odhad nejistoty měření z validační studie přiměřený pro různé typy dětských ovesných kaší, které obsahují ovoce a mleté cereálie.

#### **C4.1 Validace**

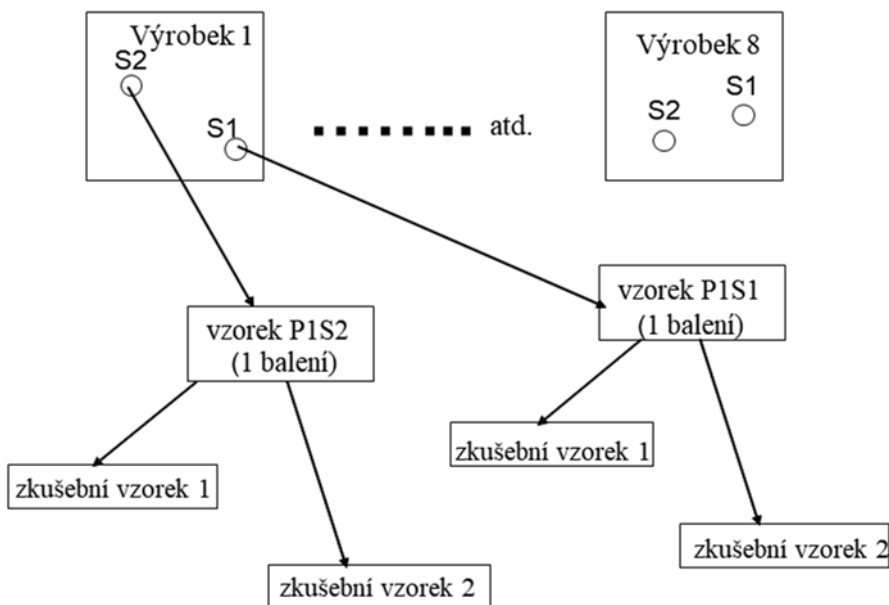
Vzorky byly odebírány on-line (hned po operaci naplnění sáčků) v náhodném čase. Dva vzorky (dvě balení, každé o přibližně 400 g) byly vybrány z každé z 10 výrobních jednotek (šarží) z jednoho typu dětské ovesné kaše v prášku.



**Obrázek C 1.** Vzorkování pro validaci. Dva vzorky se odeberou z každé z 10 výrobních jednotek/šarží stejného typu dětské ovesné kaše

#### C4.2 Řízení kvality

Pro řízení kvality (QC) byly vybrány dva vzorky z jedné šarže z každé z osmi různých typů dětské ovesné kaše, obsahujících ovoce a mleté cereálie. Ovesné kaše jsou výrobky tří různých výrobců. Vzorky (kromě dvou typů ovesné kaše) byly poskytnuty dvěma výrobci. Zbytek byl zakoupen v maloobchodní síti.



**Obrázek C 2.** Vzorkování pro QC – dva vzorky jsou odebrány z jedné šarže u každé z 8 různých typů dětské kaše

#### Příprava vzorků a analýza

Analytická část této studie byla provedena v 'The National Institute of Nutrition and Seafood Research' (NIFES) podle metody EN 12823-1. Laboratoř je akreditovaná podle normy ISO/IEC 17025.

Laboratoř se účastní v programech zkoušení způsobilosti (FAPAS a Bipea<sup>14</sup>) s dobrými výsledky (v období 2000 – 2005, |z-skóre| < 1). Vychýlení je validováno použitím CRM. Data, která se týkají laboratorní výkonnosti, uvádí tabulka C2 níže.

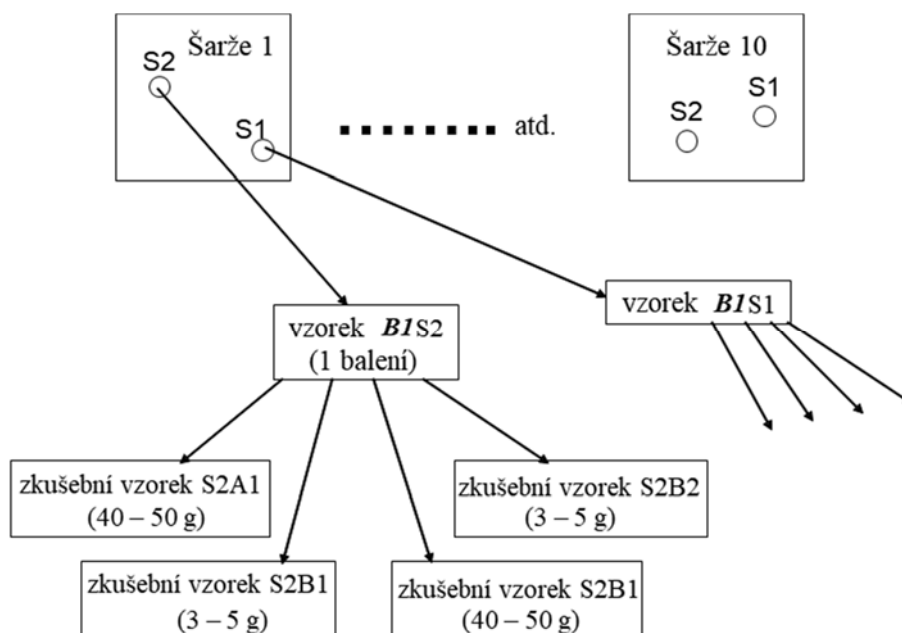
**Tabulka C2 Metodické a výkonové údaje z řízení kvality vitamínu A stanoveného jako retinol – laboratorní analýza**

|  |  |
|--|--|
| Metoda   | EN 12823-1 (HPLC, kolona s normální fází, UV-detekce)  |
| Opakovatelnost   | CV = 3 %   |
| Vnitrolaboratorní reprodukovatelnost   | CV = 4 %   |
| Rozšířená nejistota měření   | 14 %   |
| Výtěžnost  | Přídavek standardu, v laboratoři: 90 – 110 %<br>Založeno na účasti laboratoře ve zkoušení způsobilosti (v období 1999 – 2005), různé matrice: 88 – 113 %, průměrná výtěžnost 100,5 % |
| Mez stanovitelnosti (LOQ)  | 14 µg/100 g  |
| CRM NIST 2383 –<br>dětská výživa<br>(potravinová směs)<br>80 ± 15 µg/100 g (95%<br>konfidenční interval) | Laboratorní výsledek (n = 28)<br>77 ± 14 µg/100 g (95% konfidenční interval)   |

### C5.1 Sekundární odběr vzorku

K rozdělení primárních vzorků (balíčků) byl použit mechanický dělič vzorků (Retsch). Z každého primárního vzorku byly připraveny čtyři zkušební vzorky: dva podíly asi 3 – 5 g a dva podíly přibližně 40 – 50 g.

<sup>14</sup> poskytovatel PT ve Velké Británii a Francii.



**Obrázek C3.** Rozdělení primárního vzorku na čtyři zkušební vzorky

## C5.2 Analýza

Analytická metoda vychází z EN 12823-1 [36]. Retinol byl zmýdlněn etanolickým hydroxidem draselným obsahujícím antioxidanty. Vitamin A byl extrahován hexanem. Analýza se provádí pomocí HPLC s UV detektorem.

Při validaci se pro každý z primárních vzorků provádějí dvě analýzy zkušebních vzorků o velikosti 40 – 50 g a dvě analýzy zkušebních vzorků o 3 – 5 g. Při řízení kvality (QC) se provádějí dvě analýzy zkušebních vzorků o 40 – 50 g. Každý zkušební vzorek byl analyzován pouze jednou (nebyly analyzovány dvojmo).

## C6 Výsledky

### C6.1 Zkušební vzorek 40 g – dětská ovesná kaše

**Tabulka C3** Validací data – stejný výrobek, výsledky uvedeny v  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  prášku

| Šarže | S1A1 | S1A2 | S2A1 | S2A2 |
|-------|------|------|------|------|
| B1    | 402  | 325  | 361  | 351  |
| B2    | 382  | 319  | 349  | 362  |
| B3    | 332  | 291  | 397  | 348  |
| B4    | 280  | 278  | 358  | 321  |
| B5    | 370  | 409  | 378  | 460  |
| B6    | 344  | 318  | 381  | 392  |
| B7    | 297  | 333  | 341  | 315  |
| B8    | 336  | 320  | 292  | 306  |
| B9    | 372  | 353  | 332  | 337  |
| B10   | 407  | 361  | 322  | 382  |

Poznámka 1: S1 a S2: Primární vzorky z místa odběru 1 a 2 z jedné výrobní šarže, A1 a A2.  
Poznámka 2: Průměrná hodnota 348  $\mu\text{g}/100\text{ g}$ . CV mezi šaržemi je 6,1%.

## C6.2 Zkušební vzorek 4 g – dětská ovesná kaše

Tabulka C4 Validační data – stejný výrobek, výsledky uvedeny v  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  prášku

| Šarže | S1B1 | S1B2 | S2B1 | S2B2 |
|-------|------|------|------|------|
| B1    | 400  | 491  | 323  | 355  |
| B2    | 413  | 159  | 392  | 434  |
| B3    | 315  | 391  | 252  | 454  |
| B4    | 223  | 220  | 357  | 469  |
| B5    | 462  | 343  | 262  | 293  |
| B6    | 353  | 265  | 305  | 456  |
| B7    | 298  | 234  | 152  | 323  |
| B8    | 425  | 263  | 417  | 353  |
| B9    | 622  | 189  | 291  | 272  |
| B10   | 292  | 397  | 142  | 568  |

Poznámka 1: S1 a S2: Primární vzorky z místa odběru 1 a 2 z jedné výrobní šarže B1 a B2: Analýzy duplikátních zkušebních vzorků z primárního vzorku S.

Poznámka 2: Analyzovaná střední hodnota  $341\ \mu\text{g}/100\text{ g}$ . CV mezi šaržemi je 10,7 %.

## C6.3 Výpočty – zkušební vzorek 40 g

V této studii byly výpočty provedeny v tabulkovém procesoru Excel, detaily výpočtů ANOVA uvádí okénko 11 a okénko 13 v oddílu 9.5.

### Výpočet nejistoty analýzy, ANOVA

Tabulka C5 Výsledky výpočtů ANOVA, zkušební podíl 40 g – analytická opakovatelnost ze součtu čtverců rozdílů, v rámci skupin ( $SS_{\text{anal}}$ )

| $SS_{\text{anal}}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | ( $df_{\text{anal}}$ ) | $s_{\text{anal}}^2$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | $S_{\text{anal}}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) | $CV_{\text{anal}}$<br>(%) |
|--|------------------------|---|--|---------------------------|
| 16595  | 20                     | 829,7   | 28,8   | 8,3                       |

Poznámka: Podrobnosti viz okénku 11

### Výpočet nejistoty odběru vzorku, ANOVA

Tabulka C6 Výsledky výpočtů ANOVA, zkušební podíl 40 g – opakovatelnost vzorkování ze součtu čtverců rozdílů  $SS_{\text{meas}}$

| $SS_{\text{meas}}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | ( $df_{\text{meas}}$ ) | $s_{\text{samp}}^2$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | $S_{\text{samp}}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) | $CV_{\text{samp}}$<br>(%) |
|--|------------------------|---|--|---------------------------|
| 14231  | 10                     | 296,7   | 17,22  | 4,95                      |

Poznámka: Podrobnosti viz okénko 12



## Výpočet nejistoty měření

Hodnota  $CV$  z výpočtu ANOVA může být použita jako odhad standardní nejistoty  $u$  (%). Analytická laboratoř odhadla analytickou standardní nejistotu na 7 %, což je méně než náhodná analytická složka pro tento typ vzorku 8,28 %. Vyšší z těchto dvou hodnot byla použita ve výpočtech. Kombinací hodnot  $CV$  z tabulky C5 a tabulky C6 s rovnicí 2 lze výsledky uvést tak jako v tabulce C7.

Tabulka C7 Měření, odběr vzorků a analytická nejistota – 40 g zkušební vzorek

|                          | Odběr vzorku (%) | Analýza (%) | Měření (%) |
|--------------------------|------------------|-------------|------------|
| Standardní nejistota $u$ | 4,95             | 8,28        | 9,7        |
| Rozšířená nejistota $U$  | 9,9              | 16,6        | 19         |

## C6.4 Výpočty zkušební vzorek 4 g

### Výpočet nejistoty analýzy, ANOVA

Používají se stejné výpočty jako pro velikost testovaného vzorku 40 g (viz okénka 11 a 12).

Tabulka C8 Výsledky výpočtů ANOVA, zkušební podíl 4 g – analytická opakovatelnost ze součtu čtverců rozdílů, v rámci skupin ( $SS_{anal}$ ).

| $SS_{anal}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | $(df_{anal})$ | $s_{anal}^2$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | $s_{anal}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) | $CV_{anal}$<br>(%) |
|---|---------------|--|---|--------------------|
| 312206,5  | 20            | 15610,325  | 124,9413                                    | 36,68              |

### Výpočet nejistoty odběru vzorku, ANOVA

Tabulka C9 Výsledky výpočtů ANOVA, zkušební podíl 4 g – opakovatelnost vzorkování ze součtu čtverců rozdílů  $SS_{meas}$

| $SS_{meas}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | $df_{meas}$ | $s_{samp}^2$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) <sup>2</sup> | $s_{samp}$<br>( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) | $CV_{samp}$<br>(%) |
|---|-------------|--|---|--------------------|
| 102860,25   | 10          | -2662,15   | Nastaveno na nulu                           | –                  |

Záporná hodnota  $s_{samp}^2$  znamená, že  $s_{samp}$  je nízká ve srovnání s vypočtenou hodnotou  $s_{anal}$ . V tomto případě odhady  $s_{anal}$  and  $s_{samp}$  s použitím robustní ANOVA potvrzují menší směrodatnou odchylku vzorkování; odhady robustní ANOVA poskytly hodnoty  $u_{samp} = 6,9$  % and  $u_{anal} = 30$  %. Vzhledem k tomu, že odběr vzorku je stejný pro pokusy se zkušebními vzorky o velikosti 40 g a 4 g, nejistota vzorkování by tedy měla být stejná, použila se hodnota  $CV_{samp} \approx 5$  % jako odhad (viz tabulka C7).

### Výpočet nejistoty měření

Použitím vypočtené hodnoty  $CV$  v tabulkách C8 a C9 jako odhadu nejistoty měření a kombinací s rovnicí 2, lze výsledky zapsat následovně:

**Tabulka C10 Měření, odběr vzorků a analytická nejistota – 4 g zkušební vzorek**

|                      | Vzorkování (%) <sup>1</sup> | Analýza (%) | Měření (%) |
|----------------------|-----------------------------|-------------|------------|
| Standardní nejistota | 4,95                        | 36,7        | 37         |
| Rozšířená nejistota  | 9,90                        | 73,4        | 74         |

<sup>1</sup> Hodnota  $u$  (%) je odvozena z výpočtů za použití zkušebních vzorků o hmotnosti 40 g

### C6.5 Vliv velikosti zkušební vzorku na nejistotu měření

Prášková dětská ovesná kaše vypadá homogenně, a proto se očekává nízká nejistota měření. Analýzy prášku však ve skutečnosti ukázaly překvapivě velkou nejistotu při použití velikosti zkušební vzorku 4 g a jiné běžně používané metody často udávají velikost zkušební vzorku přibližně 2 – 20 g. Výrobci doporučují zkušební vzorek velikosti 40 – 50 g.

Validační zkoušky poskytly následující výsledky, viz tabulka C11.

**Tabulka C11 Porovnání nejistoty měření při analýze zkušebních vzorků o hmotnosti 40 g a 4 g**

| Velikost zkušební vzorku | Rozšířená nejistota měření $U_{meas}$ |
|--------------------------|---------------------------------------|
| zkušební vzorek 40 g     | 19 %                                  |
| zkušební vzorek 4 g      | 74 %                                  |

Hodnota  $U_{meas}$  přibližně 20 % je přijatelná, zatímco hodnotu  $U_{meas}$  74 % lze považovat za příliš vysokou, když vezmeme v úvahu matici a podmínky výroby toho typu výrobku. Závěrem lze říct, že hmotnost zkušební vzorku 4 g není „vhodná pro účel“, když se analyzuje vitamín A (retinol) v prášku dětské ovesné kaše obsahující mleté cereálie a ovoce. Doporučuje se zkušební podíl 40 – 50 g. To také podporuje teorii, že vitamín je ve výrobku rozložen nerovnoměrně, možná jako „aktivní body“ způsobené elektrostatickými interakcemi.

### C6.6 Řízení kvality

Řízení kvality se zde používá u nových šarží dětské ovesné kaše, aby se zkontrolovalo, zda je variabilita podobná u nových šarží ve srovnání s odhadovanými nejistotami. Zhotovení regulačního diagramu je popsána v oddílu 8.2. V případě dětské ovesné kaše (zkušební vzorek 40 g) je možno provést následující výpočty:

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| <b>Akční mez:</b>           | $AL = 3,69 \cdot \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} = 36 \%$  |
| <b>Varovná mez</b>          | $WL = 2,83 \cdot \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} = 27 \%$  |
| <b>Centrální<br/>přímka</b> | $CL = 1,128 \cdot \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} = 11 \%$ |

**Tabulka C12 Data řízení kvality ( $\mu\text{g}/100\text{ g}$ )  
se zkušebním podílem 40 g – různé produkty**

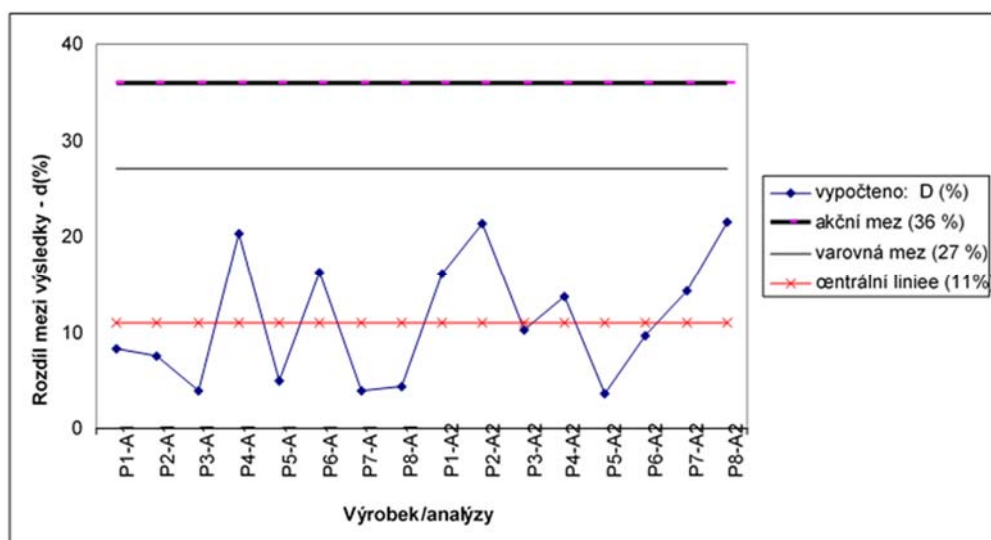
| Výrobek | Výrobce | Složení ovesné kaše v prášku                       | S1A1 | S1A2 | S2A1 | S2A2 |
|---------|---------|--|------|------|------|------|
| P1      | 1       | Oves, rýže a hruška                                | 322  | 319  | 350  | 375  |
| P2      | 1       | Oves, žito, rýže a hruška                          | 332  | 317  | 358  | 393  |
| P3      | 1       | Pšenice, banán a jablko                            | 443  | 430  | 461  | 388  |
| P4      | 1       | Pšenice a jablko                                   | 318  | 383  | 390  | 334  |
| P5      | 2       | Oves, rýže a banán                                 | 252  | 219  | 265  | 227  |
| P6      | 2       | Pšenice a jablko                                   | 274  | 239  | 233  | 217  |
| P7      | 2       | Oves, rýže a jablko                                | 206  | 225  | 198  | 195  |
| P8      | 3       | Pšenice, špalda, oves a jablko (organický výrobek) | 392  | 335  | 375  | 416  |

Poznámka: S1 a S2: Primární vzorky (laboratorní vzorky) z míst odběru 1 a 2 z jedné šarže u každého výrobku. A1 a A2: Analýzy dvou zkušebních vzorků z každého laboratorního vzorku.

**Tabulka C13 Řízení kvality ( $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ): Výpočet rozdílů  $D_{ik}$  a relativních rozdílů  $d_{ik}(\%)$  mezi vzorky, kde (i) značí analyzovanou šarži/výrobek, (j) je počet vzorků z každé šarže a (k) je analyzovaný zkušební podíl**

| Výrobek | Analýza | Vzorek S1<br>$X_{i1k}$ | Vzorek S2<br>$X_{i2k}$ | Rozdíl<br>$D_{ik}$ | Průměr | Rel. rozdíl<br>$d_{ik}(\%)$ |
|---------|---------|------------------------|------------------------|--------------------|--------|-----------------------------|
| P1      | A1      | 322                    | 350                    | 28                 | 336    | 8                           |
| P2      |         | 332                    | 358                    | 26                 | 345    | 8                           |
| P3      |         | 443                    | 461                    | 18                 | 452    | 4                           |
| P4      |         | 318                    | 390                    | 72                 | 354    | 20                          |
| P5      |         | 252                    | 265                    | 13                 | 259    | 5                           |
| P6      |         | 274                    | 233                    | 41                 | 254    | 16                          |
| P7      |         | 206                    | 198                    | 8                  | 202    | 4                           |
| P8      |         | 392                    | 375                    | 17                 | 384    | 4                           |
| P1      | A2      | 319                    | 375                    | 56                 | 347    | 16                          |
| P2      |         | 317                    | 393                    | 76                 | 355    | 21                          |
| P3      |         | 430                    | 388                    | 42                 | 409    | 10                          |
| P4      |         | 383                    | 334                    | 49                 | 359    | 14                          |
| P5      |         | 219                    | 227                    | 8                  | 223    | 4                           |
| P6      |         | 239                    | 217                    | 22                 | 228    | 10                          |
| P7      |         | 225                    | 195                    | 30                 | 210    | 14                          |
| P8      |         | 335                    | 416                    | 81                 | 376    | 22                          |

Relativní rozdíl  $d$  (%) lze porovnat přímo s akční mezí nebo lze vynést do regulačního diagramu, viz obrázek C4.



**Obrázek C4.** Regulační diagram: Analýzy vitamínu A pro řízení kvality v dětské ovesné kaši obsahující cereálie a ovoce

Regulační diagram na obrázku C4 ukazuje, že při odběru duplicitních vzorků ze stejné šarže je rozdíl mezi analytickými výsledky  $d$  (%) menší než akční mez  $AL$ . Všechny vypočtené rozdíly jsou ve skutečnosti menší, než je varovná mez  $WL=27\%$ .

Nejistota měření stanovená při validaci je proto považována za použitelnou pro kontrolu kvality odběru vzorku dětské ovesné kaše, která obsahuje mleté cereálie a ovoce.

Pokud je obvyklým postupem analýza jednoho vzorku z každé šarže, je doporučeno odebírání duplicitních vzorků ze stejné šarže nejméně pro jednu z deseti vzorkovaných šarží.

## C6.7 Nejistota měření

### Nejistota vzorkování

Výpočty z validační studie poskytly pro zkušební vzorek 40 g rozšířenou nejistotu vzorkování  $U_{samp} = 9,9\%$  (viz tabulka C7). Vypočítaná nejistota zahrnuje pouze opakovatelnost.

### Nejistota analýzy

Výpočty z validační studie poskytly pro zkušební vzorek 40 g rozšířenou nejistotu analýz  $U_{anal} = 17\%$ . Laboratoř udává svůj vlastní odhad analytické nejistoty (viz Tabulka C2):  $2 \cdot CV_{inlab} = 14\%$ . Hodnota  $2 \cdot CV_{inlab}$  se použije jako odhad  $U_{anal}$  v laboratoři. Nejistota  $U_{anal}$  zjištěná ve validační studii měla podobnou hodnotu, ale stále byla ještě trochu vyšší než  $U_{anal}$ , kterou udávala laboratoř.

Výpočty z validační studie poskytly rozšířenou nejistotu měření  $U_{meas} = 19\% \sim 20\%$  (40 g zkušební vzorek – viz tabulka C7).

### Vychýlení (bias)

CRM používaný laboratoři je 2383 (NIST) – směs dětské výživy. Tento CRM je směsí různých potravin rostlinného a živočišného původu a nejistota zjištěná při jeho analýze se nemusí shodovat s nejistotou stanovenou při analýze práškové dětské ovesné kaše. Laboratorní data pro CRM 2383 shrnuje následující tabulka.

**Tabulka C14 Certifikovaná a analyzovaná data (retinol) pro CRM 2383**

| CRM 2383      | Střední hodnota<br>( $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ) | $U$<br>( $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ) | Vychýlení (bias)<br>(%) |
|---------------|---|---------------------------------------|-------------------------|
| Certifikováno | 80  | 15                                    | -                       |
| Analyzováno   | 77  | 14                                    | - 3,75                  |

Nejistotu měření a vychýlení určené pro CRM lze zohlednit v analytické nejistotě měření, jako v příkladu A4 příručky Eurachem [24]. Laboratoř udává běžnou výtěžnost 90 – 110 %. Výtěžnosti založené na laboratorních PT 1999-2005 leží v rozmezí 88 – 113 %. Výsledky zkoušení způsobilosti nesignalizují žádné (nebo jen velmi malé) systematické vychýlení. Analýzy CRM 2383 v laboratoři ukazují průměrnou analyzovanou hodnotu 96,3 % z certifikované hodnoty – to značí malé vychýlení (-3,7 %). Protože matrice CRM „směs dětských výživ“ je odlišná od dětské ovesné kaše a analytická metoda zahrnuje extrakci, nemuselo by být vychýlení stanovené analýzou CRM pro analýzy dětské ovesné kaše reprezentativní. V této příručce Nordtest jsme se rozhodli snažit se vždy použít analytickou nejistotu uváděnou laboratoří, která zahrnuje reprodukovatelnost v rámci laboratoře a nejistotu z vychýlení, v tomto případě 14 %.

V této validační studii byla stanovena průměrná hodnota retinolu 348  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  (při použití zkušební vzorku 40 g). Podle dat dodaných výrobcem (viz Tabulka C), „pravá hodnota“ retinolu byla stanovena výpočtem na 349  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  prášku ovesné kaše. To znamená výtěžnost > 99 % „pravé hodnoty“. *Je vidět, že systematická chyba, jejíž příčinou je odběr vzorku a analýzy, je malá a může být při analýze práškové dětské ovesné kaše obsahující mleté cereálie a ovoce zanedbána – za podmínky, že se použije zkušební vzorek o velikosti 40 – 50 g.*

## C7 Poznámky

Pokud použijeme zkušební vzorek o velikosti cca 40 g, koncentrace retinolu C v práškové dětské ovesné kaši obsahující mleté cereálie a ovoce by se měla uvádět s rozšířenou nejistotou měření, tj.  $C \pm 20\%$  naměřené hodnoty C.

Pokud analyzujeme práškovou dětskou ovesnou kaši, obsahující mleté cereálie a ovoce, doporučuje se použít relativně velký zkušební vzorek o velikosti asi 40 – 50 g namísto 2-20 g, jak je často uváděno ve zkušebních metodách.

## C8 Posouzení vhodnosti pro daný účel

Daná nejistota měření je přijatelná, a proto je postup odběru vzorků vhodný pro daný účel. Měl by se však použít zkušební vzorek o velikosti nejméně 40 – 50 g, jinak použitá analytická metoda není vhodná pro daný účel.

## C9 Zprávy a interpretace

Analytický výsledek retinolu v dětské kaši by měl být uváděn jako stanovená hodnota  $x$  s nejistotou měření:  $x \pm 20\%$ .

## C10 Shrnutí

| Rozšířená nejistota                       |         |        | Variabilita mezi objekty $CV$ |
|---|---------|--------|-------------------------------|
| Odběr vzorku                              | Analýza | Měření |                               |
| 9,9 %                                     | 16,6 %  | 19 %   | 6,1 %                         |
| Poznámka: Vypočteno s údaji z tabulky C3. |         |        |                               |

## **Poděkování**

Děkujeme firmě Nestlé (Norsko) za vstřícnou spolupráci a navíc za dodání vzorků pro projekt (validační studie a studie řízení kvality). Také děkujeme firmě Smaafolk – Tine Norske Meierier za dodané vzorky pro studii řízení kvality. Děkujeme National Institute of Nutrition and Seafood Research (NIFES, Národní institut pro výzkum výživy a mořských potravin) za analytické příspěvky (analýzy a informace o laboratorním QA systému). Studie byla provedena za finanční pomoci institucí Nordic Innovation Centre and Norwegian Food Safety Authority.

## Příloha D Elektrická konduktivita v průmyslových odpadních vodách

| Měřená veličina         |                       |                         |                                      | Odhad nejistoty      |             |                       |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------|-------------|-----------------------|
| Analyt / metoda         | Jednotka <sup>1</sup> | Odvětví / matrice       | Vzorkovaný objekt                    | Účel                 | Strategie   | Statistická metoda    |
| Elektrická konduktivita | mS/m                  | Průmyslové odpadní vody | Vzorky na místě výtoků odpadních vod | Vzorkování a analýza | Časová řada | Variografická analýza |

<sup>1</sup>Jednotkou je milisiemens na metr

### D1 Cíl

V tomto příkladu budou data vyhodnocena pomocí takzvané variografické analýzy, jak je popsáno v oddílu 9.7. Cílem je odhadnout nejistotu měření i jednotlivé příspěvky nejistoty z inherentní heterogenity, automatického odběru vzorků, předúpravy a analýz odpadních vod ve vztahu k měření elektrické konduktivity. Záměrem je zaměřit se na příspěvek nejistoty při odběru vzorků pomocí specifického zařízení pro odběr vzorků odpadních vod.

### D2 Úkol a vzorkovaný objekt

Odběr vzorků a analýzu odpadních vod lze provádět z mnoha důvodů, obvykle:

- pro vyšetřování týkající se konkrétních kontrolních limitů (průmyslové odpadní vody);
- pro monitorování vstupu do čistíren odpadních vod pro optimalizaci procesu čištění odpadních vod;
- pro dohled nad odtokem z průmyslu nebo čistírny odpadních vod v souvislosti s přípustnými limity;
- pro dohled nad procesy čištění (zpracování).

Cílem charakterizace kvality proudu odpadních vod je stanovení koncentrace nebo zatížení znečišťujících látek v odpadních vodách, obvykle během delšího časového období, například 1) monitoring dodržování kontrolního limitu, 2) určování trendů, 3) poskytování údajů o účinnosti jednotkového procesu nebo 4) zajištění výchozích dat pro účely plánování a/nebo návrhu.

Poplatky a pokuty za zatížení znečišťujícími odpadními vodami jsou často založeny na výsledcích odběru vzorků a analýz konkrétních vodních proudů. Pokud se neprovede řádný odběr vzorků a analýzy, může to mít za následek problémy v řízení čistírny odpadních vod a/nebo vážné problémy v oblasti životního prostředí a také to může mít za následek neodůvodněnou ekonomickou zátěž pro producenta odpadních vod v důsledku nesprávných poplatků. Je proto v zájmu producenta odpadních vod i kontrolního orgánu zajistit jednotný a reprezentativní odběr vzorků (tj. vychýlení (bias) odběru vzorků se považuje za zanedbatelné) a jednotné a reprodukovatelné výsledky se známou a přijatelnou nejistotou.

### D3 Postup odběru vzorků

Odběr vzorků odpadních vod se provádí pomocí postupů popsaných v normě ISO 5667-10 (ČSN ISO 5667-10:1996 Kvalita vody – Část 10, Návod pro odběr vzorků odpadních vod, pozn. překladatele). Norma poskytuje pokyny pro výběr místa odběru vzorků, aby byl zajištěn reprezentativní odběr vzorků. Popisuje ruční vzorkování i automatické

vzorkování odpadních vod. Tato studie představuje odběr vzorků pomocí automatického zařízení, kde platí zásada, že vzorkovací zařízení odebírá sérii diskretních vzorků ve stanovených intervalech a uchovává je v jednotlivých nádobách. V praktických případech se stejná strategie používá při provádění 24hodinových studií k identifikaci špičkových zatížení.

Stejné zařízení lze upravit k odběru vzorků úměrných průtoku, přičemž četnost nebo objem odebraného vzorku se upravuje podle změn v průtoku odpadní vody, přičemž každý vzorek je uložen v jednotlivých nádobách. Zařízení lze dále upravit tak, aby odbíralo směsné časově závislé a průtokově závislé vzorky. Nejběžnějším způsobem kontroly odpadních vod je použití principu, kdy jsou průtokově úměrné směsné vzorky odebírány po dobu 24 hodin.

#### D4 Strategie studie

V tomto příkladu jsou uvedeny výsledky elektrické konduktivity ve vzorcích z výstupu odpadní vody z průmyslu. Odpadní vody byly vzorkovány pomocí automatického zařízení pro odběr vzorků odpadních vod. Prosté vzorky byly na místě odebírány ve stejných časových intervalech během předem vybraných období. Každý vzorek z místa odběru byl analyzován na elektrickou konduktivitu.

Abychom zjistili nejistotu vyplývající z procesu vzorkování, vezměme v úvahu následující rovnici, která říká, že celková nejistota měření, zde nazývaná  $s_{meas}$ , je součtem nejistoty vzorkování a analytické nejistoty slučované z rozptylů, viz rovnice 2:

$$s_{meas}^2 = s_{samp}^2 + s_{anal}^2$$

Pokud tedy dokážeme odhadnout nejistotu měření ( $s_{meas}$ ) a analytickou nejistotu ( $s_{anal}$ ), budeme schopni odhadnout výpočtem část nejistoty, která náleží procesu vzorkování. Odhad nejistoty z předúpravy a analýz vzorků odpadních vod ( $s_{anal}$ ) je založen na vícenásobném zpracování a analýzách vzorků odebraných na místě, ale lze jej odhadnout také z dat vnitřního řízení kvality laboratorních analýz.

Časové řady byly analyzovány pomocí techniky variografické analýzy. Podrobnější popis techniky variografické analýzy najdete v oddílu 9.7. V každém ze zvolených vzorkovacích míst byly provedeny dvě série náběrů pomocí stejného automatického vzorkovacího zařízení. Jedna ze sérií se opakovala v každém bodě:

- 1) První řada (označená W) 24 náběrů prováděných v konstantním intervalu (jedna hodina) po dobu 24 hodin ke studiu variability anorganické složky představované elektrickou konduktivitou.
- 2) Druhá řada (prováděná v duplikátech, označených X a Y) o 24 odběrech prováděných v konstantním intervalu (2,5 minuty) po dobu 60 minut. Jednotlivé prosté vzorky byly odebírány co možná stejným způsobem daným zařízením pro odběr vzorků odpadních vod. Účelem této řady bylo vypočítat přesný odhad ordináty  $V(0)$  představující  $s_{meas}$  v počátku.

Pro řízení kvality (QC), tj. pro výpočet  $s_{anal}$ , byl na konci období odběru vzorků odebrán z proudu odpadní vody 10 l vzorek odpadní vody. Láhev se vzorkem se protřepala a voda se distribuovala v 10 lahvích pro měření elektrické konduktivity. Kromě toho byla všechna měření podrobena běžnému internímu řízení kvality paralelními analýzami syntetických kontrolních vzorků řízení kvality.



## D5 Příprava vzorků a analýza

Odběr vzorků a měření provedla společnost Eurofins Environment A/S, která je akreditována podle ISO/IEC 17025 pro odběr vzorků odpadních vod a laboratorní analýzy konduktivity.

### D5.1 Automatický odběr vzorků odpadních vod

Všechny vzorky byly odebrány za použití časově proporcionalního vzorkování. Objemy jednotlivých odebíraných vzorků byly  $3 \times 170$  ml shromážděných do jednoho 500 ml vzorku. Byl odebírán objem vzorku 500 ml pro pozdější rozdělení vzorku na analýzu různých chemických parametrů.

Pro odběr vzorků bylo použito přenosné zařízení firmy EPIC. Toto zařízení je založeno na vakuovém principu a umožňuje odebrat až 24 frakčních vzorků. Před a po každé 24hodinové periodě bylo zařízení použito k odběru 24 vzorků po dobu 60 minut, aniž by došlo k jakýmkoli změnám v instalaci jako takové (výška sání, objem, místo vzorkování atd.). Byly použity 2,5minutové intervaly mezi vzorky, což poskytlo dostatek času na propláchnutí potrubí a nádoby na vzorek. Doba 2,5 minuty mezi každým vzorkem bylo velmi blízko absolutní minimální době pro toto konkrétní zařízení.

Vzorky byly odebrány a uloženy ve vzorkovacím zařízení při teplotě okolí. Ihned po každém 24hodinovém období byly vzorky transportovány do laboratoře. Doba přepravy byla asi 45 minut.

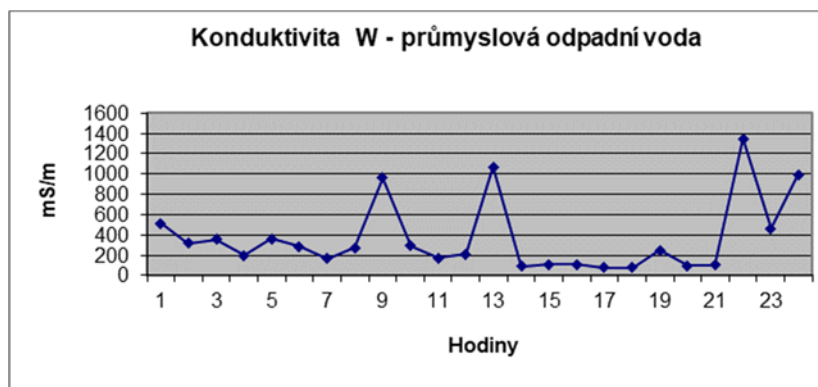
### D5.2 Analýza

Analýzy byly provedeny v akreditované laboratoři Eurofins ve Vallensbæku. Pro stanovení konduktivity byla použita analytická metoda DS 288 (metoda se sondou).

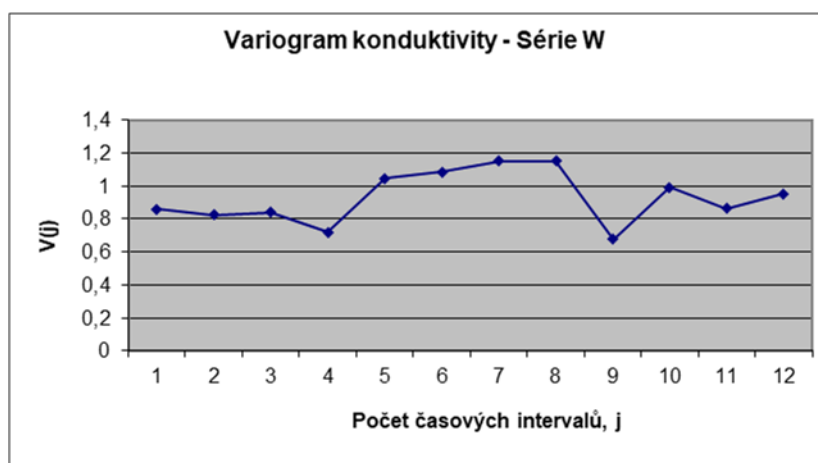
## D6 Výsledky

Získaná data byla shromažďována a vynášena v časových řadách a ve formě variogramů – obrázek D1 až obrázek D6. Pomocí variogramů pro 2,5minutovou časovou řadu X a Y bylo možné odhadnout  $V(0)$  nebo nejmenší možnou nejistotu měření (odpovídající směrodatné odchylce, *Smeas podle* rovnice 31), což by v tomto případě zahrnovalo nejistotu z inherentní heterogenity vzorků, procesu vzorkování a manipulace se vzorky a jejich analýzy. Data, výpočty a výsledky jsou uvedeny v tabulce D2 pro konduktivitu odpadní vody na výstupu z průmyslového závodu.

Výsledky pro sérii W, 24hodinový experiment, jsou zobrazeny jako časová řada na obrázku D1 a jako variogram na obrázku D2. Podrobné informace o tom, jak vytvořit variogram, lze nalézt v oddíle 9.7 v hlavním textu této příručky.



**Obrázek D1.** Časová řada W (odběry po 1 hodině) – konduktivita

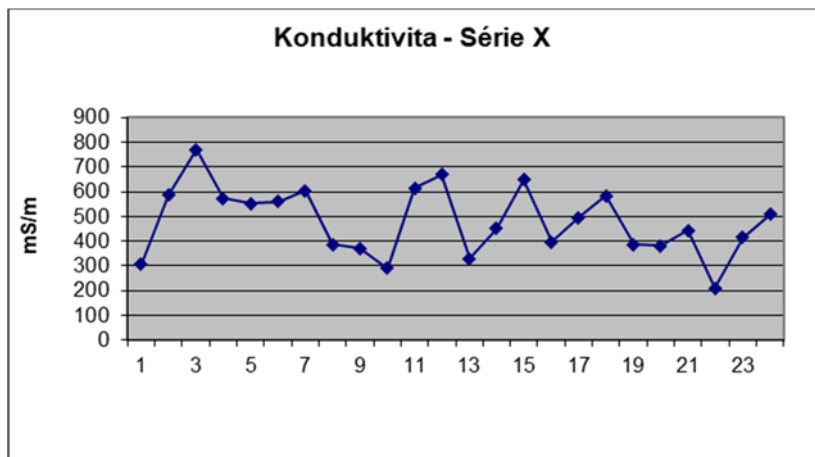


**Obrázek D2.** Variogram časové řady W (odběry po 1 hodině)

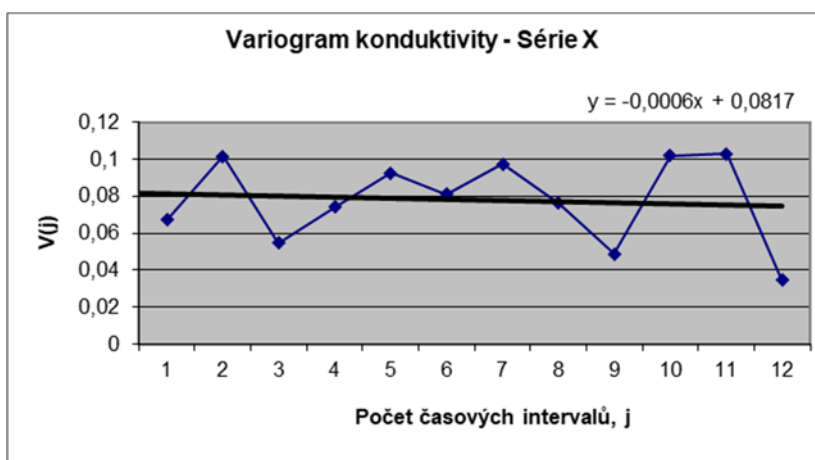
24hodinová časová řada a odpovídající variogram neodhalily žádné skryté nebo neočekávané struktury v hodnotách konduktivity během 24hodinové doby, i když v první části variogramu je malý náznak pravidelného cyklu 4-5 hodin. Z jediného experimentu by neměly být vyvozovány žádné závěry, ale v budoucnu by to mohlo být zajímavé prozkoumat.

Obrázek D3 a obrázek D4 ukazují výsledky prvního ze dvou experimentů s 2,5minutovými intervaly po dobu 60 minut, série X, vzorkované těsně před 24hodinovým experimentem v sérii W. Odpovídající výsledky pro sérii Y, vzorkované těsně po sérii W, jsou zobrazeny na obrázcích D5 a D6. Variogramy řady X a Y zobrazující pouze prvních 12 bodů umožňují odhadnout nejmenší možnou chybu vzorkování,  $V(0)$  představující  $s_{meas}$ , z přímky proložené body. To představuje nejmenší chybu, která by vznikla, kdyby bylo možné odebrat dva vzorky s nekonečně malým časovým rozestupem mezi nimi. Všimněte si, že proložené přímky v těchto variogramech jsou konstruovány pouze s použitím prvních 12 bodů, protože nejistota stoupá v důsledku snižování stupňů volnosti pro další body (pro  $j=23$  jeden jediný bod určuje  $V(23)$ ).

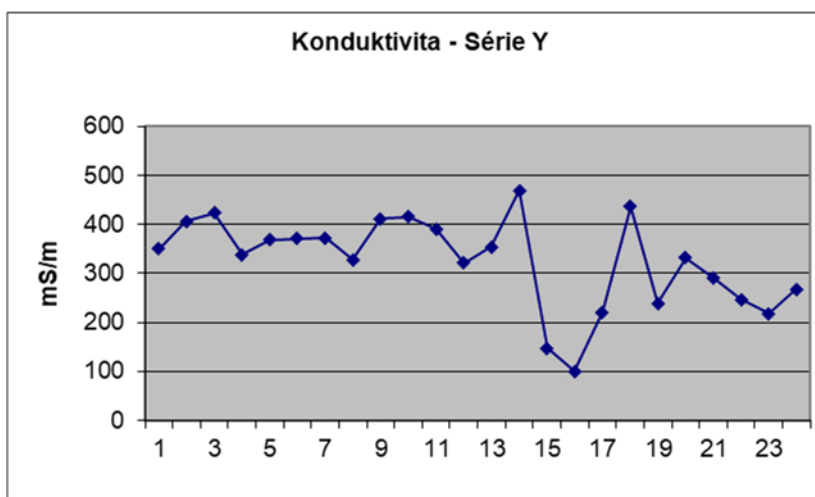
Relativně malá variabilita konduktivity během první části řady Y se také odráží ve variogramu a odhad  $V(0)$  se tak stává menší než v sérii X. Protože mezi sériemi nebyly změněny žádné proměnné vzorkování, tento jev téměř rozhodně odráží rozdíly ve složení proudu vzorku kvůli zvýšené heterogenitě nebo krátkodobé variabilitě produkce.



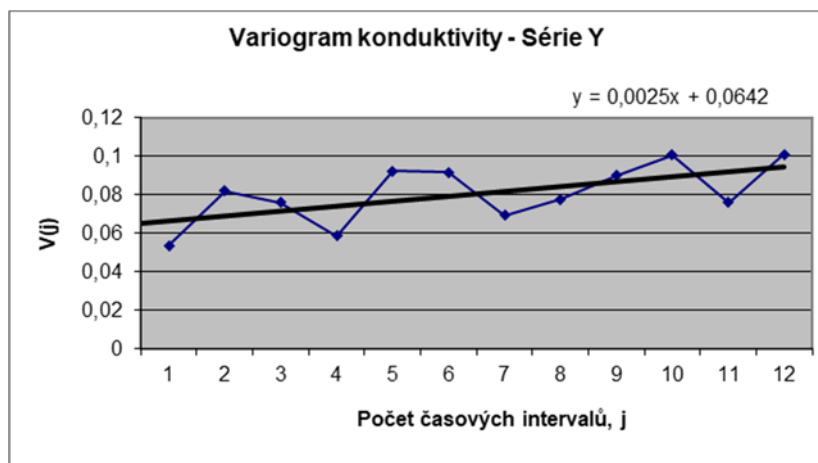
**Obrázek D3.** Časová řada X (odběry po 2,5 minutách)



**Obrázek D4.** Variogram časové řady X (odběry po 2,5 minutách)



**Obrázek D5.** Časová řada Y (odběry po 2,5 minutách)



**Obrázek D6.** Variogram časové řady Y (odběry po 2,5 minutách)

Pomocí informací získaných z proložených přímek ve variogramech lze  $V(0)$  přepočítat na odhad  $s(0)$  (nebo  $s_{meas}$ ) pomocí rovnice 31 a  $CV$  podle rovnice 32. Výsledky tří experimentů a výpočty jsou shrnuty v tabulce D1.

**Tabulka D1** Souhrn experimentálních výsledků měření elektrické konduktivity na výstupu průmyslové odpadní vody

|                                   | Průměr<br>mS/m | s<br>mS/m    | CV<br>% | $V(0)$ | $s(0) = s_{meas}$<br>mS/m | $CV_{meas}$<br>% |
|-----------------------------------|----------------|--------------|---------|--------|---------------------------|------------------|
| 24 hodin (W)                      | 371            | 356          | 96      |        | –                         | –                |
| 60 minut (X)                      | 481            | 138          | 29      | 0,0817 | 138                       | 29               |
| 60 minut (Y)                      | 326            | 93           | 29      | 0,0642 | 83                        | 25               |
| Opakovaná analýza jednoho vzorku  | 340            | 4,4          | 1,3     |        | –                         | –                |
| Systematické vychýlení (bias), QC |                | zanedbatelné |         |        |                           |                  |

Jelikož nejistotu měření a analytickou nejistotu známe z našich experimentů, máme nyní dostatek informací, abychom mohli vypočítat nejistotu náležití vzorkování. Nejistota vzorkování se počítá podle:

$$s_{samp} = \sqrt{s_{meas}^2 - s_{anal}^2}$$

$V(0)$  je vyjádřením  $s_{meas}$  a je převzato přímo z lineární regrese variogramu pro 2,5minutové intervaly. Z výše uvedené tabulky vidíme, že existují 2 různé výsledky pro  $s_{meas}$ , z experimentů X a Y. Ve výpočtech je použita vyšší hodnota ze série X ( $s_{meas} = 138$  mS/m), aby se nejistota nepodcenila. Pokud přidáme informace o analytické nejistotě, v tomto případě  $CV$  ve výši 1,3 % převzaté z opakované analýzy 10 l vzorků, můžeme odhadnout nejistotu ze vzorkování:  $s_{anal} = 0,013 \cdot 481 = 6,07$  mS/m a  $s_{samp} = \sqrt{138^2 - 6,07^2} = 138$  mS/m, což odpovídá 29 % pro průměr 481 mS/m.

Odběr vzorků tak představuje prakticky celou nejistotu měření každého z místních vzorků, a analytická nejistota je tak zanedbatelná. V tomto případě byl vzorek odebrán na výstupu průmyslové odpadní vody se značným množstvím organické hmoty a částic ve vzorkovací jímnici. Místo vzorkování nemělo optimální design, například sací výška byla

poměrně vysoká. Očekává se, že účinnost míšení a také uspořádání místa odběru se odrazí v nejistotě měření u místních vzorků.

Mělo by se také pamatovat na to, že určité další složky nejistoty nejsou zohledněny při jediném takovémto zkoumání, např. nejistota vyplývající z opakovaného nastavení zařízení pro odběr vzorků. Kromě toho není zahrnuto vychýlení, bias vzorkování (tj. zda odebraný vzorek představuje skutečně průměrnou koncentraci celého proudu odpadních vod ve sledovaném období?).

## D7 Poznámky

Výsledky jasně naznačují, že je důležité provádět experimenty k vyhodnocení příspěvků nejistoty ze vzorkování, nejen pro analýzy, a že nejistotu pocházející z kroku vzorkování je nutné vyhodnotit jednotlivě pro každé umístění a způsob vzorkování. Na místech odběru vzorků, kde je přítomnost částic menší a míchání je lepší, by analytická chyba mohla, a bylo to prokázáno, mít významnější podíl na celkové nejistotě jednotlivého vzorku.

## D8 Posouzení vhodnosti pro daný účel

Nejistota odběru vzorků je vysoká, 29 % průměrné koncentrace, pro elektrickou konduktivitu v průmyslových odpadních vodách ze zkoumaného místa. Nejistota vzorkování dominuje v celkové nejistotě a nejistota analýzy je v tomto kontextu zanedbatelná. Vysoká nejistota pravděpodobně odráží skutečnost, že uspořádání místa vzorkování není optimální a že cíl vzorkování je heterogenní. Studii lze proto použít k identifikaci a kvantifikaci vlivu ne zcela optimálního uspořádání místa odběru vzorků.

## D9 Zprávy a interpretace

Analytické výsledky z tohoto místa poskytují úroveň koncentrace, ale výsledky by měly být interpretovány s opatrností kvůli vysoké nejistotě vzorkování. Výsledky by se měly uvádět jako stanovená hodnota  $x$  s relativní rozšířenou nejistotou, koeficient rozšíření 2:  $x \pm 60\%$ .

## D10 Shrnutí

Měření ve vypouštěných průmyslových odpadních vodách ukazují, že příspěvek k nejistotě měření z vlastní heterogenity a odběru vzorků je u místních vzorků zcela převládajícím zdrojem nejistoty a že nejistota z analytických kroků je ve srovnání s ním zanedbatelná. Hlavním důvodem se zdá být to, že voda není dobře promíchána ve vzorkovací jímce nebo že místo odběru je nějakým způsobem v uspořádání neoptimální, ale také variabilita podílu částic může být důležitým zdrojem nejistoty měření.

Je třeba poznamenat, že výsledky jsou platné pouze pro místní vzorky a pouze se současným zařízením pro odběr vzorků a se současným uspořádáním odběrového experimentu a že na nejistotu mohou mít další vliv nezkoumané faktory.

Celková relativní směrodatná odchylka (vypočtená jako součet variability odběru a analytické variability) pro měření konduktivity v místním vzorku odpadní vody se odhaduje na 29 %.

| Rozšířená nejistota  |         |                     | Cílová variabilita |
|--|---------|---------------------|--------------------|
| Odběr vzorku   | Analýza | Měření <sup>1</sup> |                    |
| 58 %   | 2,6 %   | 60 %                | -                  |
| <sup>1</sup> Rozšířená nejistota 58 % byla zaokrouhlena na 60 %. |         |                     |                    |

## D11 Výchozí data

**Tabulka D2 Výsledky měření elektrické konduktivity (EC) ve vodě vzorkované automatickým vzorkovačem – vzorkování série W po dobu 24 hodin a vzorkování série X a Y po 60 minut**

| Čas (hodin) | EC – řada W mS/m | Čas (minuty) | EC – řada X mS/m | EC – řada Y mS/m |
|-------------|------------------|--------------|------------------|------------------|
| 1           | 512              | 2,5          | 307              | 350              |
| 2           | 318              | 5            | 585              | 406              |
| 3           | 353              | 7,5          | 771              | 424              |
| 4           | 197              | 10           | 572              | 339              |
| 5           | 364              | 12,5         | 553              | 369              |
| 6           | 284              | 15           | 560              | 371              |
| 7           | 165              | 17,5         | 605              | 373              |
| 8           | 273              | 20           | 386              | 328              |
| 9           | 963              | 22,5         | 370              | 412              |
| 10          | 292              | 25           | 291              | 416              |
| 11          | 170              | 27,5         | 614              | 391              |
| 12          | 210              | 30           | 670              | 322              |
| 13          | 1069             | 32,5         | 329              | 354              |
| 14          | 89,7             | 35           | 452              | 470              |
| 15          | 108,5            | 37,5         | 649              | 148              |
| 16          | 110,4            | 40           | 397              | 99,8             |
| 17          | 77,4             | 42,5         | 494              | 221              |
| 18          | 80,3             | 45           | 583              | 437              |
| 19          | 251              | 47,5         | 386              | 239              |
| 20          | 100              | 50           | 381              | 332              |
| 21          | 105,1            | 52,5         | 443              | 292              |
| 22          | 1350             | 55           | 210              | 247              |
| 23          | 464              | 57,5         | 416              | 218              |
| 24          | 991              | 60           | 509              | 268              |
| Průměr      | 371              |              | 481              | 326              |
| <i>s</i>    | 356              |              | 138              | 93               |
| <i>CV</i>   | 96 %             |              | 29 %             | 29 %             |

## Příloha E Terminologie

|  |   |
|--|---|
| <b>Analyt</b>  | Látka nebo parametr podléhající měření.   |
| <b>Vychýlení (bias)</b>                                  | Hodnota odhadu systematické chyby měření<br>VIM [16]  |
| <b>Směsný vzorek<br/>(také průměrný<br/>nebo úhrnný)</b> | Dva nebo více <u>dílčích vzorků</u> /podvzorků smíchaných dohromady v odpovídajících poměrech, a to buď postupně, nebo kontinuálně (smíchaný směsný vzorek), z nichž je možné získat průměrnou hodnotu požadovaného ukazatele.<br>AMC [26]  |
| <b>Duplikátní<br/>(replikátní) vzorek</b>                | Jeden ze dvou (nebo více *) vzorků nebo podvzorků získaných odděleně ve stejném čase stejným postupem odběru vzorků nebo podvzorků.<br>*pro replikovaný vzorek<br><i>Poznámka: Každý duplikátní vzorek se získá v samostatném ‚bodě odběru‘ ve stejném ‚místě odběru‘.</i><br>AMC [26]  |
| <b>Homogenita</b>  | Stupeň, do kterého jsou vlastnost nebo složka rovnoměrně rozloženy v celém množství materiálu.<br><i>Poznámka 1: Materiál může být homogenní s ohledem na jeden analyt nebo vlastnost, ale heterogenní s ohledem na jiný.</i><br><i>Poznámka 2. Stupeň heterogenity (opak homogenity) je určujícím faktorem chyby vzorkování.</i><br>IUPAC [28] |
| <b>Dílčí vzorek, náběr</b>                               | Samostatná část materiálu získaná jedním náběrem vzorkovacího zařízení.<br>IUPAC [28], AMC [26]   |
| <b>Laboratorní vzorek</b>                                | Vzorek připravený k odeslání do laboratoře, určený pro laboratorní vyšetření nebo zkoušení.<br>ISO 78-2 [29]  |
| <b>Měřená veličina</b>                                   | Veličina, která má být měřena<br>VIM [16]<br><i>Poznámka autorů: Specifikace měřené veličiny týkající se cíle vzorkování, analytu, jednotky a základny pro vykazování je popsána v oddíle 4.2.</i>  |

## Preciznost

Těsnost shody mezi indikacemi nebo naměřenými hodnotami veličiny získanými opakovanými měřeními na stejném objektu nebo na podobných objektech za specifikovaných podmínek

*POZNÁMKA 1* Preciznost měření je zpravidla vyjádřena číselně mírami nepřeciznosti, jako například směrodatnou odchylkou, rozptylem nebo variačním koeficientem za specifikovaných podmínek měření.

*POZNÁMKA 2* Specifikovanými podmínkami“ mohou být, např. podmínky opakovatelnosti měření, podmínky mezilehlé preciznosti měření nebo podmínky reprodukovatelnosti měření.

VIM [16]

*Poznámka autorů:* Termín „vnitrolaboratorní reprodukovatelnost“ se používá v této příručce pro popis „podmínek mezilehlé preciznosti“, protože tento termín se používá i v dalších příručkách Nordtestu.

## Primární vzorek

Odběr jednoho nebo více dílčích vzorků nebo jednotek odebíraných na počátku ze základního souboru.

IUPAC [28], AMC [26]

*Poznámka autorů:* Termín primární se v tomto případě nevztahuje ke kvalitě vzorku, spíše na skutečnost, že vzorek byl odebrán na počátku měření.

## Náhodný vzorek

Vzorek z n vzorkovaných jednotek, odebraný ze základního souboru takovým způsobem, že všechny možné kombinace n vzorkovaných jednotek mají stejnou pravděpodobnost, že budou vybrány.

ISO 3534-1 [25]

## Náhodné vzorkování; jednoduché náhodné vzorkování

Odebrání n položek z mnoha N položek takovým způsobem, že všechny možné kombinace n položek mají stejnou pravděpodobnost, že budou odebrány

*Poznámka 1.* Náhodný výběr nemůže nikdy být zaměňován s běžným namátkovým nebo zdánlivě samoučelným výběrem; takové postupy obvykle nezaručují náhodnost výběru.

*Poznámka 2.* Výraz náhodné vzorkování se používá také při vzorkování volně loženého (hromadného) materiálu nebo materiálu v pohybu, ale jeho význam vyžaduje konkrétní definici pro každé použití.

ISO 7002 [31]

## Referenční vzorkování

Charakterizace oblasti za použití jediného vzorkovacího zařízení a jedné laboratoře tak podrobně, že umožňuje vytvořit distribuční model pro předpovědi koncentrací jednotlivých prvků se známou nejistotou v jakémkoliv bodě odběru.

IUPAC [32]



|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <b>Referenční vzorkovaný objekt</b> | <p>Při vzorkování obdoba referenčního nebo certifikovaného referenčního materiálu (v chemické analýze).</p> <p><i>Poznámka: Vzorkovaný objekt, jehož jedna nebo více koncentrací prvků je dobře charakterizována v prostoru a čase. Při vzorkování obdoba referenčního nebo certifikovaného referenčního materiálu (v chemické analýze) (poznámky upraveny z konceptu doporučení IUPAC (2003); původně definováno v Pokynu ISO 30:1992).</i></p> <p>Thompson and Ramsey [27]</p> |
| <b>Reprezentativní vzorek</b>       | <p>Vzorek získaný na základě plánu vzorkování, u kterého se očekává, že <u>odpovídajícím způsobem</u> reprezentuje sledované vlastnosti základního souboru.</p> <p>IUPAC (1990) [28], AMC [26]</p>   |
| <b>Vzorek</b>                       | <p>Část materiálu vybraná z jeho většího množství.</p> <p>IUPAC (1990) [28], AMC [26]</p>  |
| <b>Příprava vzorku</b>              | <p>Soubor operací s materiálem (jako např. redukce velikosti, mísení, rozdělování, atd.), které mohou být nezbytné k převedení úhrnného nebo hrubého vzorku na <u>laboratorní</u> nebo <u>zkušební vzorek</u></p> <p><i>Poznámka: Příprava vzorku nesmí měnit, pokud je to možné, schopnost vzorku reprezentovat základní soubor, z něhož byl odebrán.</i></p> <p>Upraveno z ISO 3534-1 [25]</p>   |
| <b>Předúprava vzorku</b>            | <p>Souhrnný název používaný pro všechny postupy pro úpravu vzorku do předepsaného stavu, který umožňuje následné zkoušení nebo analýzy nebo dlouhodobé skladování.</p> <p>Upraveno z ISO 11074-2 [15]</p>  |
| <b>Velikost vzorku</b>              | <p>Počet položek nebo množství materiálu, ze kterého se skládá vzorek.</p> <p>ISO 11074-2 [15]</p>   |
| <b>Vzorkař</b>                      | <p>Osoba (nebo skupina osob) provádějící vzorkovací postup v bodě odběru.</p> <p><i>Poznámka: Pojem „vzorkař“ se nevztahuje na přístroj používaný k odběru vzorků, tj. „vzorkovací zařízení“</i></p> <p>Upraveno z ISO 11074-2 [15]</p>  |
| <b>Odběr vzorku, vzorkování</b>     | <p>Proces odebírání nebo vytváření vzorku.</p> <p><i>Poznámka: Pro účel zkoumání půdy se „vzorkování“ také vztahuje k výběru míst pro účel zkoušek in situ, které se provádějí v terénu bez přesunu materiálu (z ISO 1998)</i></p> <p>ISO 11074-2 [15]</p>   |

|  |  |
|--|--|
| <b>Vychýlení (bias) vzorkování</b>                     | <p>Část celkového vychýlení (bias) měření vztahujícího se ke vzorkování.</p> <p>AMC [25]</p>   |
| <b>Místo odběru</b>                                    | <p>Místo, kde dochází k odběru vzorků v rámci objektu vzorkování. Možno použít pro <u>místo</u>, kde se odebírají duplikátní (nebo replikované) vzorky v jednotlivých bodech odběru.</p>   |
| <b>Plán vzorkování</b>                                 | <p>Předem stanovený postup pro výběr, odběr, konzervaci, dopravu a přípravu podílů, které budou odebrány ze souboru jako vzorek.</p> <p>AMC [26]</p>   |
| <b>Bod odběru</b>                                      | <p>Pozice, kde se provádí odběr vzorku v místě odběru. Možno použít pro <u>místo</u>, kde se odebírají duplikátní (nebo replikované) vzorky v jednotlivých bodech odběru.</p> <p><i>Poznámka: Přesnost, s jakou je bod odběru určen, závisí na zaměřovací metodě. Duplicitní vzorky jsou odebírány z bodů odběru, které odrážejí tuto přesnost.</i></p>  |
| <b>Preciznost odběru vzorku, preciznost vzorkování</b> | <p>Část celkové <u>preciznosti</u> měření vztahující se ke vzorkování.</p> <p>AMC (2005) [26]</p> <p><i>Poznámka autorů: V této příručce je použit termín opakovatelnost vzorkování, <math>s_{samp}</math>.</i></p>  |
| <b>Postup odběru vzorku</b>                            | <p>Provozní požadavky a/nebo pokyny týkající se použití konkrétního plánu odběru vzorků; tj. plánovaná metoda výběru, odebrání a přípravy vzorku (vzorků) z místa k získání znalostí o vlastnostech místa (šarže)</p> <p>AMC (2005) [26]</p> <p><i>Poznámka autorů: V této příručce je postupem odběru vzorku podrobná instrukce pro vzorkování v souladu s definicí <b>postupu měření</b> VIM [16]: podrobný popis měření podle jednoho nebo více principů měření a k dané metodě měření, založené na modelu měření a to včetně jakéhokoli výpočtu pro získání výsledku měření.</i></p> |
| <b>Vzorkovaný objekt</b>                               | <p>Část materiálu v daném čase, která má být reprezentována vzorkem.</p> <p><i>Poznámka 1. Vzorkovaný objekt by měl být stanoven před vytvářením plánu vzorkování.</i></p> <p><i>Poznámka 2. Vzorkovaný objekt může být stanoven legislativou (např. velikost dávky).</i></p> <p><i>Poznámka 3. Jestliže nás v definovaném prostoru nebo časovém intervalu zajímají některé vlastnosti a charakteristiky (např. chemické složení) a musíme je určit (poznat), pak je lze považovat za předmět vzorkování.</i></p> <p>AMC (2005) [26]</p>   |

|   |   |
|---|---|
| <b>Podvzorek</b>                          | <p>Vzorek odebraný ze vzorku ze základního souboru.</p> <p><i>Poznámka 1. Může, avšak nemusí být odebrán stejnou metodou, jakou byl odebrán původní vzorek</i></p> <p><i>Poznámka 2. Při vzorkování volně loženého materiálu se podvzorky často připravují dělením vzorku. Takto získaný podvzorek se také nazývá „dělený vzorek“.</i></p> <p>ISO 3534-1 [25]</p>   |
| <b>Příprava podvzorku (dělení vzorků)</b> | <p>Postup výběru jednoho nebo více podvzorků ze vzorku odebraného ze vzorkovaného základního souboru.</p> <p>ISO 11074-2 [15]</p>   |
| <b>Zkušební podíl</b>                     | <p>Množství materiálu vhodné velikosti pro měření koncentrace nebo jiné vlastnosti, která je předmětem zájmu, odebrané ze zkušebního vzorku.</p> <p>IUPAC (1990) [28]; AMC (2005) [25]</p>  |
| <b>Zkušební vzorek</b>                    | <p>Vzorek připravený z laboratorního vzorku, ze kterého jsou odebrány zkušební podíly pro zkoušení nebo analýzu.</p> <p>IUPAC (1990) [28]; AMC (2005) [25]</p>  |
| <b>Nejistota (měření)</b>                 | <p>Parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje rozptýlení hodnot, které by mohly být důvodně prisuzovány k měřené veličině</p> <p><i>Poznámka 1. Tímto parametrem může být např. směrodatná odchylka (nebo její daný násobek) nebo pološířka intervalu, který má stanovenou konfidenční úroveň.</i></p> <p><i>Poznámka 2. Nejistota měření obecně sestává z mnoha složek. Některé z těchto složek mohou být určeny ze statistického rozdělení výsledků série měření a mohou být charakterizovány výběrovými směrodatnými odchylkami. Ostatní složky, které můžeme také charakterizovat směrodatnými odchylkami, se vyhodnocují z předpokládaných rozdělení pravděpodobnosti na základě zkušenosti nebo jiných informací.</i></p> <p><i>Poznámka 3. Rozumí se, že výsledek měření je nejlepším odhadem hodnoty měřené veličiny a že k rozptylu přispívají všechny složky nejistoty, včetně těch, které pocházejí ze systematických vlivů jako např. složky spojené s korekcemi a referenčními standardy.</i></p> <p>JCGM 100 [30]</p> <p><i>Poznámka autorů: Jestliže je měřená veličina definována jako veličina objektu vzorkování, pak nejistota vzorkování je zahrnuta v nejistotě měření.</i></p> |
| <b>Faktor nejistoty</b>                   | <p>Koeficient, kterým se naměřená hodnota vynásobí a dělí, aby se vytvořily meze intervalu nejistoty. [38]</p>  |
| <b>Nejistota vzorkování</b>               | <p>Část celkové nejistoty měření vztahující se ke vzorkování.</p> <p>IUPAC [32]</p>   |

## Literatura<sup>15</sup>

1. Commission directive 2009/90/EC, laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water  
<https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:201:0036:0038:EN:PDF>.
2. W. Horwitz (1980) Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents, *Journal of the AOAC* 63:6, 1344-1354.
3. M. Thompson M. (2000) Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst* 125, 385-386.
4. Commission Directive 2004/16/EC: Sampling methods and the methods of analysis for the official control of the levels of tin in canned foods.
5. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.(2006),  
<https://www.retsinformation.dk/eli/lta/2006/1353>.
6. Water Research Centre (1989), *Manual on Analytical Quality Control for the Water Industry*, TR66, ISBN 0902156853.
7. K. Esbensen (2006), Aalborg University Esbjerg, proposal for sampling method.
8. P. L. Smith (2001) *A primer for sampling solids, liquids, and gases*. ASA, SIAM.
9. S. Barbizzi, P. de Zorzi, M. Belli, A. Pati, U. Sansone, L. Stellato, M. Barbina, A. Deluisa, S. Menegon and V. Coletti (2004), Characterisation of a reference site for quantifying uncertainties related to soil sampling, *Environmental Pollution* 127 121-135.
10. EN ISO 8130-9 (1999), *Coating powders – Part 9: Sampling*, CEN. [ČSN EN ISO 8130-9 (2000) *Práškové nátěrové hmoty – Část 9: Vzorkování* ÚNMZ Praha].
11. EN ISO/IEC 17025 (2017), *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, CEN. [ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 *Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří*, ÚNMZ Praha].
12. EN ISO/IEC 17024 (2003), *Conformity assessment – General requirements for bodies operating certification of persons*, CEN. [ČSN EN ISO/IEC 17024 (2013) *Posuzování shody – Všeobecné požadavky na orgány pro certifikaci osob*. ÚNMZ Praha].
13. Ramsey, M. H. (1993), Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variances, *Applied Geochemistry* 2, 149-153.
14. B. Magnusson, H. Hovind, M. Krysell, U. Lund and I. Mäkinen, *Handbook - Inter Quality control*, Nordtest Report TR 569 (ed. 5) 2018. Available from <http://www.nordtest.info>.

---

<sup>15</sup> Seznam literatury byl doplněn o existující české překlady uvedené za odkazem v hranatých závorkách.

15. ISO 11074-2 (2015), Soil quality – Vocabulary – Part 2: Terms and definitions related to sampling.
16. JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd edition. Available from [www.bipm.org](http://www.bipm.org). [TNI 01 0115:2009 Mezinárodní metrologický slovník – Základní a všeobecné pojmy a přidružené termíny (VIM) ÚNMZ Praha 2009].
17. NMKL procedure no. 12 (2002), Guide on sampling for analyses of food.
18. M. Thompson, and R. J. Howarth, (1976), Duplicate Analysis in Geochemical Practice, Analyst 101: 690-698.
19. A. J. Duncan, (1974), Quality Control in Industrial Statistics, Richard D. Irwin Inc.
20. J. N. Miller, J. C. Miller (2010), Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., Prentice Hall., ISBN 978-0-27-373042-2.
21. RANOVA – An AMC software for ANOVA and robust ANOVA calculations. Freely available from: <https://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/RANOVA2.asp>.
22. M. H. Ramsey (1998), Sampling as a source of measurement uncertainty: Techniques for quantification and comparison with analytical sources, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 13, 97–104.
23. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (2005), Usikkerhed/fejl ved automatisk prøvetagning af spildevand. Litteraturundersøgelse og forsøgsskitse, Rapport til Miljøstyrelsen.
24. M. H. Ramsey and S. L R Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. 2nd Edition, Eurachem (2019). Available from <http://www.eurachem.org>. [Kvalimetrie 25, První část: Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků Příručka metod a přístupů. Přeloženo z: Measurement uncertainty arising from sampling, 2nd edition in English, Eurachem/CITAC Guide, 2019, Editor: D. Milde, Eurachem-ČR 2020. ISBN 978-80-86322-13-1, dostupné z <http://www.eurachem.cz>].
25. ISO 3534-1 (2005), Statistics – Vocabulary and symbols. ISO, Geneva. [ČSN ISO 3534-2:2010 (01 0216) Statistika – Slovník a značky – Část 1: Obecné statistické termíny a termíny používané v pravděpodobnosti. ÚNMZ Praha].
26. AMC (2005), Analytical Methods Committee Technical Brief No. 19. Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation. [www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp](http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp)
27. M. Thompson, and M. H. Ramsey, (1995), Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study, Analyst 120, 261 – 27.
28. IUPAC (1990), Nomenclature for sampling in analytical chemistry. Prepared for publication by Horwitz, W., Pure and Applied Chemistry 62, 1193 – 1208.
29. ISO 78-2 (1999), Chemistry – Layout for standards – Part 2: Methods of chemical analysis.

30. JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). Sevres, (2008).  
[www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html](http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html)  
 [TNI 01 4109-3.1:2011 Nejistoty měření – Část 3: Pokyn pro vyjádření nejistoty měření (GUM:1995) (Pokyn ISO/IEC 98-3) ÚNMZ Praha].
31. ISO 7002 (1986), Agricultural food products – Layout for a standard method of sampling from a lot.
32. IUPAC (2005), Terminology in soil sampling (IUPAC recommendation 2005), Prepared for publication by De Zorzi, P, Barbizzi, S, Belli, M, Ciceri, G, Fajgelj, A, Moore, D. Sansone, U. & Van der Perk, M., Pure and Applied Chemistry 77 (5) 827-841.
33. B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell and E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (4<sup>th</sup> ed.) 2017. Available from [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info).
34. Magnusson B. and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014), ISBN 978-91-87461-59-0. Available from <http://www.eurachem.org>.  
 [Suchánek M., Milde D. (editoři): Kvalimetrie 20: Vhodnost analytických metod pro daný účel. Eurachem-ČR, Praha 2015. ISBN 978-80-86322-00-1]
35. V. J. Barwick and E. Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).  
 [Součástí KVALIMETRIE 18 Názvosloví analytického měření: Úvod k 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku. Editoři M. Suchánek a D. Milde. EURACHEM-ČR, Praha 2013. ISBN 80-86322-06-8].
36. EN 12823-1 (2014), Foodstuffs – determination of vitamin A by high performance liquid chromatography Part 1: Measurement of all-E-retinol and 13-Z-retinol. [ČSN EN 12823-1:2015 Potraviny – Stanovení vitamínu A metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie – Část 1: Stanovení all-E-retinolu a 13-Z-retinolu. ÚNMZ Praha].
37. AMC(2017) Analytical Methods Committee Technical Brief No. 78, Proficiency testing of sampling. Freely available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/AY/C7AY90092A#fn>.
38. M. H. Ramsey and S.L.R. Ellison (2015) Uncertainty Factor: an alternative way to express measurement uncertainty in chemical measurement. Accreditation and Quality Assurance. 20, 2,153-155. doi:10.1007/s00769-015-1115-6.



## **Řada příruček KVALIMETRIE**

### **V prodeji jsou následující tituly:**

13. Odhad nejistot chemických a mikrobiologických měření. Metodická příručka. (2003).
17. Mezilaboratorní porovnání a zkoušení způsobilosti. Pomůcka k zajišťování kvality v chemických, biochemických a klinických laboratořích. (2010)
19. Stanovení nejistoty analytického měření. Pokyn Eurachem/CITAC. (4. rozšířené vydání 2014).
20. Vhodnost analytických metod pro daný účel. Pokyn Eurachem. (2. přepracované vydání 2015).

### **Ke stažení na webových stránkách [www.eurachem.cz](http://www.eurachem.cz) jsou následující tituly:**

16. Statistické metody v metrologii a analytické chemii. (2009).
18. a) Názvosloví analytického měření. Úvod do 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku.  
b) Jak vyhovět požadavkům ISO 17025 na verifikaci metod. (2013).
22. Průvodce kvalitou v analytické chemii Pomůcka k akreditaci. Pokyn Eurachem/CITAC (3. vydání 2016).
23. Měření v chemii. Stručný přehled metrologie v chemii (2018).
24. a) Návaznost chemických měření. Pokyn Eurachem/CITAC (2. přepracované vydání 2019).  
b) Metodický návod pro pořádání malých mezilaboratorních porovnání (2019).
25. Nejistota vzorkování (2020).

**ISBN 978-80-86322-15-5**