

ZPRAVODAJ**Eurachem - ČR****Ročník 2019 Číslo 64****srpen 2019**

1 Eurachem po 30 letech činnosti

Vážení a milí čtenáři,

jak se stalo dobrým zvykem, i letošní letní číslo Zpravodaje začínáme novinkami z naší organizace. Důvod je nasnadě, v květnu v estonském Tartu proběhlo 35. zasedání členských zemí Eurachem – Valné shromáždění. Letos se do značné míry neslo v duchu hodnocení našich aktivit za těžko uvěřitelných 30 let činnosti. Proč těžko uvěřitelných? Protože Eurachem po celou dobu pracuje na dobrovolné bázi, s výjimkou tajemníka je veškerá činnost po celou dobu prováděna bez nároku na jakoukoliv finanční odměnu. Mohli jsme po několika letech mezi sebou opět uvítat čestného místopředsedu Eurachem a jednoho z klíčových zakladatelů – Alexe Williamse. Alex v rámci diskuzního fóra vystoupil s příspěvkem, ve kterém fundovaně hodnotil situaci v oblasti kvality analytických výsledků před 30 léty a dnes. On sám (vzděláním fyzik) začínal s propagací metrologické návaznosti výsledků chemických měření v polovině 80. let minulého století a dnes je škála aktivit potřebných pro produkci kvalitních výsledků výrazně širší a také pro laboratoře nákladnější. Závěrem svého příspěvku zmínil, v čem vidí hlavní přínos budoucí činnosti Eurachem. Navrhoval věnovat další

pozornost nejistotě měření včetně kvalitativních zkoušek a oblastí, které s „klasickou“ analytickou chemií souvisejí jen okrajově – forenzní analýza, biochemické zkoušky atd. Dále navrhoval užší spolupráci s CCQM (Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology – Poradní výbor pro látkové množství při Mezinárodním úřadu pro váhy a míry). Oba jeho návrhy stojí bezesporu za další diskuzi. O dalších diskutovaných tématech a průběhu Valného shromáždění se můžete dočíst v samostatném příspěvku uvnitř tohoto čísla Zpravodaje. Já osobně považuji za úspěch vytvoření jasného a srozumitelného interního dokumentu pro přijímání nových členů zejména ze zemí mimo EU. V posledních letech byly za členy přijaty Gruzie a Arménie a vždy s tím byla spojena rozsáhlá diskuze, které země ještě patří do Evropy a které už ne.

Eurachem si je vědom potřeby kvalitního vzdělávání studentů zejména vysokých škol a také začínajících pracovníků v laboratořích, a proto této problematice bude věnován dvoudenní seminář u příležitosti Valného shromáždění 2020 v Bukurešti. O aktualitách budeme informovat prostřednictvím našich webových stránek. Delegáti letošního Valného shromáždění přijali naše pozvání a v květnu 2021 bude toto shromáždění zasedat v Praze. Tohoto rozhodnutí si velmi ceníme. Česká republika se tak zřejmě stane první zemí, ve které bude Valné shromáždění po třetí. Rádi bychom při této příležitosti uspořádali dvoudenní seminář, kde by se pracovníci z našich analytických laboratoří mohli setkat s odborníky z řady evropských zemí. Během podzimu budeme vybírat vhodné téma semináře. Pokud by někdo ze čtenářů Zpravodaje měl zajímavý nápad, neváhejte se na nás prosím obrátit.

Z činnosti Eurachem bych rád vyzdvihl schválení dvou nových, či předněji revidovaných „guidů“. Prvním z nich je společný pokyn Eurachem/CITAC Metrological Traceability in Chemical Measurement a na jeho překladu do češtiny již pracujeme. Druhým je poměrně aktuální pokyn Measurement uncertainty arising from sampling. Překlad prvního vydání tohoto pokynu z roku 2007 byl v češtině vydán jako součást KVALIMETRIE 15, která je však bohužel již vyprodána. Český překlad tohoto 2. revidovaného vydání můžete očekávat ve druhé polovině roku 2020. Zatím je zdarma k dispozici anglická verze na webových stránkách www.eurachem.org. Na aktuálnost tématu nejistoty vzorkování reaguje Eurachem také uspořádáním dvoudenního semináře v Berlíně v listopadu letošního roku. Podrobnosti a přihlášku lze nalézt na webových stránkách www.eurachem.org a také

Uvnitř čísla

- 1 Eurachem po 30 letech činnosti**
- 2 Nejistota měření a odběr vzorků**
- 3 Estonské Tartu letos hostilo 35. Valné shromáždění Eurachem**
- 4 Accreditation and Quality Assurance 1 - 3/2019**
- 5 Důležitá informace**

www.eurachem.cz. Této problematice je věnován také hlavní článek tohoto Zpravodaje,

Eurachem-ČR letos pracuje již na 24. díle KVALIMETRIE, která bude obsahovat překlad již zmíněného pokynu o metrologické návaznosti a druhou částí bude praktická příručka pro organizování mezilaboratorního porovnání s malým počtem účastníků. KVALIMETRIE 24 bude vydána pouze elektronicky a bude zdarma přístupná na našich webových stránkách. Dále jsme začali ve spolupráci s ČIA připravovat seminář o vzorkování a nejistotě vzorkování, který se uskuteční 17. března 2020 na Karlově náměstí v Praze. Poznačte si prosím toto datum do Vašich diářů, máte-li o uvedenou problematiku zájem.

David Milde
předseda Eurachem-ČR

2 Nejistota měření a odběr vzorků

Nejistota měření je nejdůležitějším jednotlivým parametrem popisujícím kvalitu měření. Nejistota totiž zásadním způsobem ovlivňuje rozhodnutí založená na výsledku měření. Měření však prakticky vždy zahrnuje i odběr vzorku. Analyzovat celý objem materiálu (vzorkovaný objekt) za účelem jeho popsání je totiž zpravidla nemožné. Pokud je cílem měření odhad koncentrace analytu ve vzorkovaném objektu (části materiálu reprezentované vzorkem), pak musí nejistota spojená s procesem odběru vzorku nevyhnutelně přispívat k nejistotě naměřeného výsledku. Je stále více zřejmé, že odběr vzorků často přispívá k nejistotě více než ostatní faktory a vyžaduje tudíž odpovídající řízení a správu. Proto musí být vyhodnocena část celkové nejistoty měření vztahující se k odběru vzorků. Výše uvedené důvody zřejmě stály za změnou textu v normě ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 [1], která v odstavci 7.6.1 uvádí: *Laboratoře musí identifikovat příspěvky k nejistotě měření. Při vyhodnocování nejistoty měření se za použití vhodných metod analýzy musí vzít v úvahu všechny příspěvky, které jsou významné, včetně těch, které vyplývají z odběru vzorků.*

Jelikož analýza i odběr vzorků přispívají k nejistotě výsledku, je třeba pro její správný odhad rozumět celému procesu. Relativní úsilí při odběru vzorků a analýze lze navíc optimalizovat jen tehdy, rozumíme-li dostatečně oběma procesům. V případě, kdy jsou za různé fáze procesu odpovědní různí pracovníci, musí mezi všemi zúčastněnými fungovat dobrá komunikace. Ti, kdo navrhují odběr vzorků, a analytici v laboratořích proto musejí optimalizovat celý proces měření a navrhnout strategii pro odhad nejistoty. Obě strany musejí se zákazníkem diskutovat cíle měření. Pro zajištění spolehlivých rozhodnutí na základě výsledků měření je třeba, aby všechny tři strany postupovaly podle směrnice vydaných příslušným správním orgánem. Zúčastněné strany musejí tato rozhodnutí opírat o spolehlivé odhady celkových nejistot včetně nejistot vyplývajících z odběru vzorků.

I když žádné obecné směrnice nemohou ve složitých a kritických případech nahradit expertní znalosti, popisují pokyny Eurachem/CITAC [2] a Nordtest [3] některé metody pro spolehlivé stanovení odhadu nejistot pramenících z odběru vzorků v rámci většiny analytických měřicích systémů.

Pokyn Eurachem/CITAC [2] byl v letošním roce revidován a v anglické verzi je dostupný na webových stránkách www.eurachem.org. Český překlad je plánován na rok 2020 jako další díl řady příruček KVALIMETRIE. Prozatím může být v některých laboratořích dostupný jako součást KVALIMETRIE 15 překlad prvního vydání tohoto pokynu z roku 2007 [4]. V současnosti je bohužel tento díl KVALIMETRIE již rozebraný. Cílem pokynu Eurachem/CITAC je popis různých metod pro odhad nejistoty měření, zvláště pak nejistoty způsobené vzorkováním a fyzikální přípravou vzorků. Pokyn na začátku vysvětluje význam znalosti celkové nejistoty měření pro spolehlivou interpretaci výsledků a posouzení vhodnosti měření pro daný účel. Pokrývá celý proces měření, definuje jednotlivé dílčí kroky spolu s popisem důsledků a chyb, které způsobují nejistotu celkového výsledku měření. Popsány jsou dva hlavní postupy pro odhad nejistoty pramenící z odběru vzorků.

Při **empirickém přístupu** (odpovídá přístupu „shora dolů“ využívanému i při vyhodnocení nejistoty měření obecně) se provádějí opakované odběry vzorků a jejich analýza za různých podmínek pro kvantifikaci nejistoty (a obvykle i některých jejích složek) a pro kvantifikaci vlivů způsobených různými faktory jako jsou heterogenita ve vzorkovaném objektu či odchylky při aplikaci jedné nebo více technik odběru vzorků. Empirický přístup si klade za cíl získat spolehlivý odhad nejistoty, aniž by byly známy její jednotlivé zdroje. Spolehneme se zde na celkový odhad reprodukovatelnosti pořízený jak interním měřením, tak v rámci experimentů prováděných více organizacemi. Obecný typ zdroje nejistoty, například náhodné či systémové vlivy, lze popsat. Tyto zdroje lze pak rozdělit na ty, které souvisejí s odběrem vzorků a na ty, které souvisejí s analýzou. Odhad velikosti těchto vlivů lze pak provést s využitím statistické metody zvané analýza rozptylu (ANOVA). Statistický model pro empirický model nejistoty (u) pak zjednodušeně vypadá následovně:

$$u = s_{\text{měření}} = \sqrt{s_{\text{odběru}}^2 + s_{\text{analýzy}}^2},$$

kde $s_{\text{měření}}$, $s_{\text{odběru}}$ a $s_{\text{analýzy}}$ jsou příslušné výběrové směrodatné odchylky. Příručka pak uvádí a na příkladech ilustruje čtyři empirické metody odhadu kombinované nejistoty zahrnující odběr. Jde v případě jednoho vzorkaře o využití duplicitních vzorků a různých technik odběru, a v případě více vzorkařů výsledků z různých druhů mezilaboratorního porovnání.

Modelový přístup (též nazývaný „zdola nahoru“) používá předdefinovaný model, na jehož základě se identifikují jednotlivé dílčí složky nejistoty, provede se odhad každé složky a jejich součet pro stanovení celkového odhadu. Nejprve se identifikují všechny zdroje nejistoty. Poté se kvantifikují a kombinují příspěvky každého ze zdrojů a jejich bilancí získáme odhad

kombinované standardní nejistoty. Z procesního hlediska se postup měření dělí na jednotlivé kroky. To je možné znázornit pomocí diagramu příčin a následků či pomocí diagramu rybí kosti („fish-bone“). Nejistota měření získaná v každém kroku se pak odhadne zvlášť, buď empiricky či jinou metodou. Kombinovanou nejistotu pak získáme kombinací nejistot získaných všemi kroky vhodnými metodami. Tento přístup je dobře zaveden v rámci analytických metod, na proces odběru vzorků však byl použit teprve nedávno. Pro odhad některých součástí nejistoty ze známých charakteristik složek složených z částic lze v tomto přístupu někdy použít modely, které nabízí teorie odběru vzorků. Statistický princip, který je v tomto přístupu poněkud komplikovanější, je popsán v pokynu Eurachem/CITAC [2] a doplněn odkazy na původní zdroje v literatuře.

Pro oba přístupy jsou uvedeny zpracované následující příklady z různých oblastí použití:

- dusičnany v salátu pěstovaném ve skleníku (empirický přístup),
- olovo v kontaminované ornici (empirický přístup),
- rozpuštěné železo v podzemní vodě (empirický přístup),
- vitamín A v dětské ovesné kaši obsahující ovoce a mleté cereálie (empirický přístup),
- enzym v krmivu pro drůbež (modelový přístup),
- kadmium a fosfor v zemědělské ornici (modelový přístup).

Odhad celkové nejistoty měření se pohybuje od několika procent až po 84 % vztažených k měřené veličině. Příspěvek odběru vzorků k celkové nejistotě bývá jen výjimečně malý, často bývá hlavní složkou (>90 % celkové variability měření). Pokud tedy usilujeme o zredukování celkové nejistoty k dosažení vhodnosti pro daný účel měření, nabízí se nutnost investovat ve větší míře do odběru vzorků než do chemické analýzy. Pokyn poskytuje návod na výběr co nevhodnějšího přístupu pro každou aplikaci s tím, zda je dostatečná počáteční validace systému nebo zda je nutné provádět průběžný monitoring nejistoty pocházející ze zorkování s využitím řízení kvality zorkování. Zvýšené náklady související s odhadem nejistot je třeba uvažovat v poměru k úsporám, kterých lze dosáhnout právě na základě znalosti nejistoty měření s větší spolehlivostí.

Příručka Nordtest [3] si klade za cíl poskytnout praktický návod na odhad nejistoty zorkování v jednoduchém formátu typickém pro Nordtest příručky. Nezastírá, že vychází z pokynu Eurachem/CITAC [2], a kromě zhuštěné a zjednodušené podoby teorie uvádí dva další příklady. Za hlavní cíl si klade poskytnout sadu nástrojů pro výpočet a řízení nejistoty zorkování v rámci zorkovacího postupu. Textové kapitoly příručky popisují teorie a principy. Řešené příklady jsou pak v přílohách. Důrazy textových kapitol spočívají v jednoduchých vysvětleních, která jsou hned ilustrována na řešených příkladech vysvětlujících podrobně všechny výpočty. Kromě dvou příkladů uvedených v pokynu Eurachem/CITAC [2] (rozpuštěné železo v podzemní vodě a vitamín A v dětské ovesné kaši), obsahuje další dva řešené příklady:

- stanovení železa v železné rudě pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie,
- elektrická vodivost v průmyslové odpadní vodě.

Eurachem na celoevropské úrovni i Eurachem-ČR si uvědomují aktuálnost této problematiky pro řadu chemických a klinických laboratoří, a proto kromě publikování dokumentů připravují i odborná setkání k této problematice, kde bude jistě i prostor pro diskuzi. V konferenčních prostorech berlínského BAM se ve dnech 19. - 20. listopadu 2019 uskuteční seminář s názvem „Eurachem Workshop – Uncertainty from sampling and analysis for accredited laboratories“. Již probíhá přihlašování a připravuje se podrobný program. Tyto evropské semináře obvykle v programu zahrnují i tzv. diskuzní fóra, kde se probírají praktické příklady související s přednášenou problematikou. V době sepisování tohoto příspěvku není ještě finální program semináře znám. Eurachem-ČR spolupracuje na přípravě semináře ČIA, který bude věnovaný nejistotě zorkování a zorkování samotnému. Tento společný jednodenní seminář se uskuteční 17. března 2020 v Praze. Kromě zástupců Eurachem-ČR budou přednášet také renomovaní čeští odborníci z laboratoří, které se problematice zorkování věnují. Aktuální informace budou během podzimu dostupné na webových stránkách ČIA i Eurachem-ČR.

Použitá literatura

1. ČSN EN ISO/IEC 17025:2018. Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří. ÚNMZ, Praha 2018.
2. Ramsey M.H., Ellison S.L.R., Rostron P. (Eds.): Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem 2019. ISBN 978-0-948926-35-8. Dostupné z: <http://www.eurachem.org>.
3. Grøn Ch., Hansen J.B., Magnusson B., Nordbotten A., Krysell M., Andersen K.J., Lund U.: Uncertainty from sampling - A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation (NT TR 604), 2007. Dostupné z: <http://www.nordtest.info>.
4. Suchánek M. (Ed.): Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků (Příručka Eurachem/CITAC/EUROLAB/Nordtest/UK RSC Analytical Methods Committee). In: KVALIMETRIE 15, Eurachem-ČR, Praha 2008. ISBN 80-86322-03-3.

Poděkování

Autor děkuje za finanční podporu MŠMT ČR v rámci projektu INTER-VECTOR (LTV 17015).

David Milde

3 Estonské Tartu letos hostilo 35. Valné shromáždění Eurachem

Letošní zasedání řídicích orgánů Eurachem, nazývané již několik let Eurachem week, probíhalo od 20. do 24. května 2019 v Tartu. Estonská pobočka Eurachem se poněkud nestandardně rozhodla uspořádat seminář i zasedání Valného shromáždění mimo hlavní město z důvodu zázemí University of Tartu, odkud pocházejí oba letošní organizátoři – prof. Ivo Leito a Dr. Riin Rebane.

V pondělí a úterý proběhl vědecký seminář s názvem Validation of targeted and non-targeted methods, letos bez české účasti. Jak je z názvu zřejmé, workshop se věnoval validaci analytických metod, a to jak necílených (non-targeted), kde je požadavek na výsledek obecnější, např. stanovení jakéhokoliv organického kontaminantu v matrici, ale také metod cílených (targeted), kde je měřená veličina definována jasně – stanovení látky X v konkrétní matrici. Kromě přednášek byly představeny i postery a probíhala panelová diskuze. Elektronické verze prezentací a posterů jsou postupně zveřejňovány na webových stránkách www.eurachem.org.

Jako každý rok se od středy do pátku uskutečnila zasedání několika pracovních skupin, Výkonného výboru a Valné shromáždění samotné. Díky laskavé péči místních organizátorů proběhla veškerá jednání hladce a ke všeobecné spokojenosti účastníků, za což patří velký dík zejména dvěma již zmíněným organizátorům. Jednání obou řídicích orgánů Eurachem se uskutečnila pod vedením Mariny Patriarcy z Itálie. Tradičními body programu byly informace o činnosti pracovních skupin, aktivitách v jednotlivých členských zemích a o práci sekretariátu či pokladníka a zprávy z činnosti mezinárodních organizací, se kterými Eurachem spolupracuje. Z interních záležitostí stojí za zmínku, že byl schválen nový dokument, díky němuž se Ukrajina, Gruzie a Srbsko staly plnoprávnými členy Eurachem. Tento dokument také poskytuje možnost pokračování plného členství Velké Británie v případě, že dojde k Brexitu. Vzhledem k podstatnému přínosu delegátů a členů pracovních skupin z Velké Británie, to považují za velmi přínosné. Letošní diskuzní fórum bylo, kromě připomenutí si 30 let aktivit, což bylo již zmíněno v úvodníku, věnováno metrologické návaznosti a zaměřilo se na tuto problematiku u kvalitativních zkoušek. Nejprve Steve Ellison, předseda pracovní skupiny pro návaznost a nejistotu, představil různá pojetí návaznosti v odborné literatuře a následně Ricardo da Silva jako předseda pracovní skupiny pro kvalitativní zkoušky seznámil delegáty s prací na připravovaném pokynu Eurachem o zabezpečení kvality výsledků v případě kvalitativních zkoušek.

Pro případné zájemce je agenda ze všech zasedání k dispozici u autora tohoto příspěvku, a to v elektronické podobě. Příští rok Valné shromáždění spolu s dvoudenním seminářem proběhne v Rumunsku. V říjnu příštího roku se pak ve Windsoru uskuteční již 10. seminář věnovaný zkoušení způsobilosti. O aktualitách budeme informovat na našich webových

stránkách. Česká republika byla na zasedáních v Tartu zastoupena místopředsedou Eurachem a autorem tohoto příspěvku v jedné osobě. Účast českého zástupce byla hrazena z grantových prostředků MŠMT.

Poděkování patří MŠMT za finanční podporu v rámci projektů LTV 17015.

David Milde

4 Accreditation and Quality Assurance 1 - 3/2019

ZÁJEMCI O PLNÉ TEXTY ČLÁNKŮ UVEDENÝCH DÁLE SE MOHOU OBRÁTIT NA SEKRETARIÁT EURACHEM-ČR (SPOJENÍ VIZ POSLEDNÍ STRANA ZPRAVODAJE).

Accred. Qual. Assur. ročník 24, č. 1/2019

[1] Gasca-Aragon, H., Balderas-Escamilla, M., Serrano-Caballero, V.M., Avila-Calderon, M.A., et al., Standardization and improvement program for creatinine measurement in human serum. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, 24, 3–8. *Program standardizace a zlepšení měření kreatininu v lidském séru.* Prezentovány výsledky programu organizovaného mexickou asociací pro prevenci chronických onemocnění (AMPEC) a CENAM v roce 2016. Této studii se zúčastnilo 21 veřejných a soukromých klinických laboratoří. V první fázi byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) DMR-574a kreatininu v lidském séru, laboratoře použily ke stanovení své vlastní rutinně používané metody. Ve druhé fázi každá laboratoř analyzovala vzorky asi 100 ambulantních pacientů, čímž se získal celkový vzorek 2416 měření. Ve většině zúčastněných laboratoří (97 %) byla pozorována významná zkreslení při stanovení kreatininu. Pokud by byla diagnóza založená pouze na stanovení koncentrace kreatininu v séru, pak by byla správná v 72 % případů.

[2] Koch, M., Changes to proficiency testing in developing countries over the last 10 years. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, 24, 9–12. *Změny ve zkoušení způsobilosti v rozvojových zemích v uplynulých 10 letech.* Autor prezentuje svůj pohled na vývoj přístupů ke zkoušení způsobilosti v rozvojových zemích, kde se programy zkoušení způsobilosti potýkají se specifickými problémy.

[3] Generali, T., Stefanelli, P., Girolimetti, S., Barbini, D.A., Results of the 16th proficiency test on the determination of pesticide residues in olive oil. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, 24, 13–18. *Výsledky šestnáctého zkoušení způsobilosti při stanovení reziduí pesticidů v olivovém oleji.* Italská národní referenční laboratoř (NRL) pro rezidua pesticidů ve spolupráci s Mezinárodní radou pro olivy (International Olive Council) každoročně organizuje zkoušení způsobilosti laboratoří zabývajících se analýzami olivového oleje. Hlavním cílem je srovnání výsledků laboratoří ve středomořských a evropských

zemích a podpora vzájemného přijímání údajů o reziduích pesticidů při analytické kontrole olivového oleje. V tomto článku je uveden popis posledního PT s názvem COIPT-16. Zkoušeným materiálem byl komerční olivový olej obohacený o šest různých pesticidů. Cílové hodnoty jednotlivých analytů byly stanoveny z konsensuálních hodnot na základě výsledků účastníků vypočtených pomocí algoritmu A normy ISO 13528:2015. Jako relativní cílová standardní odchylka ve vzorci z skóre bylo uvažováno 25 % robustní střední hodnoty. Úspěšnost zúčastněných laboratoří byla hodnocena pomocí průměru druhých mocnin z skóre.

[4] Stefanelli, P., Generali, T., Girolimetti, S., Barbini, D.A., Evaluation of the reproducibility standard deviation in the pesticide multi-residue methods on olive oil from past proficiency tests. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 19–24. *Vyhodnocení směrodatné odchylky reprodukovatelnosti metody stanovení reziduí pesticidů v olivovém oleji z předchozího zkoušení způsobilosti.* S využitím algoritmu A podle normy ISO 13528:2015 byla zpracována data ze zkoušení způsobilosti (PT) organizovaných od roku 2007 do roku 2016 a byly vypočteny relativní směrodatné odchylky reprodukovatelnosti při stanovení reziduí pesticidů v olivovém oleji. Celkem bylo shromážděno 1027 analytických výsledků. Ukazuje se, že metoda QuEChERS ve spojení s LC–MS/MS a GC–MS/MS by se mohla stát důležitou metodou pro stanovení reziduí pesticidů díky její jednoduchosti, použití malého množství rozpouštědel, možnosti analyzovat několik pesticidů v malém počtu kroků a s dobrou úspěšností. Tato metoda by se mohla v budoucnu stát harmonizovanou metodou stanovení reziduí pesticidů.

[5] Uhlig, S., Colson, B., Gowik, P., Taking laboratory uncertainties into account in the Hampel estimator. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 25–32. *Výpočet Hampelova odhadu s využitím nejistoty laboratoře.* Podle ISO 13528: 2015 by měly být laboratorní (laboratorně specifické) nejistoty zohledněny při hodnocení úspěšnosti účastníků PT pomocí zeta skóre (nebo En). Je však důležité si uvědomit, že laboratorní nejistoty nejsou při skutečném odhadu konsensuálních středních hodnot brány v úvahu. V tomto příspěvku je uveden návrh na úpravu výpočtu Hampelova odhadu s využitím laboratorních nejistot, což má zaručit vyšší úroveň spolehlivosti a snížit požadavky na minimální počet účastníků.

[6] Ziegler, E., Tirard, A., Boubetra, A., de Bort, M., Acquisition of stability data for pesticides in water sample through proficiency tests. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 37–42. *Ziskávání údajů o stabilitě pesticidů ve vzorcích vod pomocí zkoušení způsobilosti.* V rámci zkoušení způsobilosti byly každému z 25 účastníků zaslány tři vzorky vody pocházející ze stejné šarže. První vzorek byl analyzován 2 dny po přípravě (D + 2), druhý čtyři dny po přípravě (D + 4) a poslední v D + 9. Před analýzou byly vzorky skladovány při 4° C. Koncentrace pesticidů se pohybovaly od 120 ng/l do 227 ng/l. Kromě obvyklého hodnocení způsobilosti pomocí z-skóre bylo provedeno

srovnání výsledků k různým datům analýzy. Bylo zjištěno, že většina látek byla v posuzovaném období v podmínkách testu stabilní, ovšem u některých byly pozorovány určité trendy.

[7] Mazzoni, C., Boubetra, A., Nguyen, S., Tirard, A., Microbiology proficiency testing schemes in wine. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 43–48. *Mikrobiologická schémata zkoušení způsobilosti pro víno.* Jsou uvedeny první výsledky zkoušení způsobilosti při stanovení *Brettanomyces* ve víně.

[8] Chiappini, B., Scavia, G., Conte, M., Morelli, L., et al., Identification of prion protein genotype in sheep: 11 years of proficiency tests in Italy. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 49–55. *Identifikace genotypu prionového proteinu u ovcí: 11 let zkoušení odborné způsobilosti v Itálii.* Istituto Superiore di Sanità - italská referenční laboratoř pro genotypizaci prionového proteinu (PrP), organizuje od roku 2005 testy odborné způsobilosti pro identifikaci genotypu PrP u ovcí. Cílem těchto zkoušení způsobilosti (PT) je posoudit přesnost genetické analýzy prováděné laboratořemi zapojenými do úřední kontroly na vnitrostátní úrovni. Od roku 2005 do roku 2016 se v devíti kolech PT zúčastnilo v průměru 12 laboratoří. Z 2650 oznámených výsledků bylo identifikováno celkem 22 chyb, z toho šestnáct analytických a šest formálních chyb (0,8 %). Počet laboratoří vykazujících 100 % správné výsledky se v průběhu let zvyšoval, ačkoli nebyl pozorován žádný statistický trend. Počet laboratoří vykazujících chybné výsledky byl nízký, což je důležité pro sledování výskytu klusavky.

[9] Krismastuti, F.S.H., Aryana, N., Hindayani, A., Hamim, N., Proficiency testing for pH measurements: a 3-year evaluation. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 57–63. *Zkoušení způsobilosti při měření pH: tříleté vyhodnocení.* Laboratoř chemické metrologie, (LIPI, Indonésie), organizuje 1x ročně zkoušení způsobilosti (PT), přičemž pH je jedním ze sledovaných parametrů. Tato studie představuje a hodnotí výkonnost laboratoří, které se podílely na měření pH během 3 po sobě následujících let 2014 - 2016. Testované položky PT byly připraveny v LIPI z vysoce čistého materiálu. Testování homogenity a testování stability bylo provedeno podle normy ISO 13528:2005. Naměřená referenční hodnota byla přímo navázána na hodnotu pH SRM® 185i a 187e vyrobeného společností NIST v USA a rozšířená nejistota byla vypočtena podle ISO GUM: 2008 s faktorem pokrytí (k = 2). Výsledky byly hodnoceny pomocí z-skóre.

[10] Ferreiro López-Riobóo, J.I., Crespo González, N., López Mahía, P., Muniategui Lorenzo, S., et al., Preparation of items for a textile proficiency testing scheme. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 73–78. *Příprava zkušebních vzorků pro schéma zkoušení způsobilosti textilu.* V případě testování složení textilních materiálů je nezbytné (1) správně identifikovat povahu vláken, které látku tvoří, a (2) zkontrolovat homogenitu každé zkoušené položky. V Galicijské laboratoři spotřebních výrobků bylo v roce 2016 uspořádáno testování způsobilosti (PT) na

textilní vlákna. Počáteční přípravné práce byly provedeny s pomocí University of La Coruña za účelem identifikace povahy textilních vláken pomocí několika doplňujících technik specifikovaných v ISO/TR 11827 (např. optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, testy rozpustnosti a infračervená spektroskopie). Vlákna byla porovnána s vlákny z referenčních tkanin, které byly dodány Ústavem pro výzkum textilu a průmyslovou spolupráci v Terrassa (INTEXTER). Po úplné identifikaci vláken bylo provedeno posouzení homogenity tkanin podle požadavků normy ISO 13528. Následně bylo distribuováno a analyzováno pět položek PT podle požadavků stanovených normou ISO 1833 části 3, 4, 7, 11 a 12. Výsledky byly dodány z osmnácti laboratoří z devíti zemí, statistické zpracování výsledků bylo provedeno podle ISO 13528. Cílové hodnoty byly stanoveny konsensem, zatímco nejistoty byly vyhodnoceny pomocí Naji plot.

[11] Ebarvia, B.S., Dacuya, A., Cabanilla, S.R., Mamplata, N.R., Provision of proficiency testing for histamine mass fraction in canned tuna to improve the capability of chemical laboratories in the Philippines. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 79–84. *Poskytování zkoušení způsobilosti pro hmotnostní zlomek histaminu v konzervovaných tuňácích s cílem zlepšit schopnosti chemických laboratoří na Filipínách.* Byly vyvinuty dva referenční materiály (RM) pro hmotnostní zlomek histaminu v konzervovaných tuňácích. Ke stanovení byla použita metoda HPLC s fluorescenčním detektorem (340 nm pro excitaci a 445 nm pro emisi) s postkolonovou derivatizací. V letech 2014 a 2015 byla uspořádána dvě PT pro stanovení histaminu na úrovni 148 a 65 mg/kg. Tyto referenční hodnoty byly získány pomocí kapalinové chromatografie v kombinaci hmotnostní spektrometrie s izotopovým ředěním (LC – IDMS) s gravimetrickou přípravou vzorku. Odpovídající nejistota referenční hodnoty byla získána metodou ISO GUM, kde charakterizace vzorku poskytla největší příspěvek (41 %). Z-skóre vypočtené z výsledků 12 laboratoří bylo 50 % (v prvním kole), resp. 58,3 % (ve druhém kole PT). Většina laboratoří používala oficiální metodu AOAC 977.13.

[12] Ferrini, A.M., Appicciafuoco, B., Massaro, M.R., Galati, F., et al., Proficiency testing as an instrument to assess the analytical performance and the methods routinely implemented: the Italian experience for the screening of antibiotic residues in milk in the official control. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 85–91. *Zkoušení způsobilosti jako nástroj pro hodnocení analytické výkonnosti a rutinně používaných metod: italské zkušenosti se screeningem reziduí antibiotik v mléce při úřední kontrole.*

[13] Brookman, B., Butler, O., Ciaralli, L., Horsky, M., et al., Proficiency testing in analytical chemistry, microbiology and laboratory medicine: discussions on current practice and future directions. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 93–101. *Zkoušení způsobilosti v analytické chemii, mikrobiologii a laboratorní medicíně: diskuse o současné praxi a budoucích trendech.* Shrnutí

diskusí pracovních skupin o zkoušení způsobilosti (PT) a externím posuzování kvality (EQA), které se konalo na semináři Eurachem, Portorož, Slovinsko ve dnech 9. – 12. října 2017. Workshopu se zúčastnili delegáti z padesáti dvou zemí.

Accred. Qual. Assur. ročník 24, č. 2/2019

[1] Ahn, S., Kim, B., Effect of irradiation for sterilization on beverage reference materials for the analysis of food additives. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 113–118. *Vliv sterilizace ozařováním na referenční materiály nápojů pro analýzu potravinářských přídatných látek.* Referenční materiály komerčních nápojů byly sterilizovány gama zářením. Cílovými analyty byly potravinářské přídavné látky: kyselina sorbová, kyselina benzoová a propyl-p-hydroxybenzoát. Bylo prokázáno, že ozařování ovlivňuje obsah kyseliny sorbové a kyseliny benzoové. Místo ozařování bylo proto ke sterilizaci nápojů navrženo použití kyseliny propionové.

[2] Coleman, M.D., Smith, T.O.M., Robinson, R.A., Stoffels, B., et al., Combining UK and German emissions monitoring proficiency testing data based on stack simulator facilities to determine whether increasingly stringent EU emission limits are enforceable. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 127–136. *Využití údajů o zkoušení způsobilosti v emisním monitoringu ve Velké Británii a v Německu k posouzení vymahatelnosti přísnějších emisních limitů v EU.*

[3] Middlebrook, K., A proficiency testing scheme to evaluate the effectiveness of laboratory sample reduction of a soil sample. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 137–143. *Schéma zkoušení způsobilosti zaměřené na účinnost zmenšování objemu laboratorního vzorku půdy.* Je popsán postup používaný Kanadskou asociací pro laboratorní akreditaci.

[4] Dehouck, P., Koeber, R., Scaravelli, E., Emons, H., The integration of quality management systems in testing laboratories: a practitioner's report. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 151–156. *Integrace systémů managementu kvality ve zkušebních laboratořích: zpráva praktika.* Diskutovány příklady integrace různých systémů managementu kvality např. v případě, kdy je rutinní analytická laboratoř převzata větší institucí.

Accred. Qual. Assur. ročník 24, č. 3/2019

[1] Tsimillis, K.C., Data integrity: requirements set in the accreditation standards. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 165–171. *Srovnání norem ISO/IEC 17025 a ISO 15189 z hlediska požadavků na integritu dat.*

[2] Rastogi, L., Prasad, A.D., Manjusha, R., Dash, K., et al., Development of a certified reference material for lead in noodles powder. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 173–180. *Vývoj certifikovaného referenčního materiálu pro*

stanovení olova v nudlích. Indický úřad pro bezpečnost a standardy potravin stanovil maximální přípustnou hladinu olova v nudlích na 2,5 mg/kg. Pro usnadnění standardizace stanovení olova v nudlích byl vyvinut certifikovaný referenční materiál. Testy homogenity a stability byly provedeny podle pokynů ISO 34 a 35. Certifikovaná hodnota byla stanovena pomocí mezilaboratorního srovnávacího testu, kterého se zúčastnilo osm národních laboratoří z vládního i soukromého sektoru.

[3] Peng, Y., Wang, Q., Zou, J., Jiang, Y., et al., Determination and quality evaluation of Zhilou lotion by quantitative analysis of multicomponent with a single marker. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 191–201. *Vícesložková analýza a hodnocení kvality masti Zhilou pomocí jednoho markeru.* Hodnocení kvality tradiční čínské masti Zhilou bylo prováděno metodou vícerozložkové analýzy (stanovováno 14 složek, mj. kyselina galová, kyselina kofeová, polydatin, hyperosid, isoquercitrin, quercitrin, homoplantagin, resveratrol, hispidulin, aloe emodin, rhein, chrysopanol aj.). Bylo navrženo použití emodinu jako markeru a porovnání s metodou externí kalibrace.

[4] Lushozi, S., Tshilongo, J., Chimuka, L., Verification of nitrous oxide primary standard gas mixtures by gas chromatography and cavity ring-down spectroscopy for ambient measurements in South Africa. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 203–214. *Verifikace primárních standardů plyných směsí s obsahem oxidu dusného pomocí plynové chromatografie a Cavity Ring-Down spektroskopie pro analýzy ovzduší v jižní Africe.* Cavity Ring-Down spektroskopie (CRDS) je varianta infračervené spektroskopie využívající extrémně dlouhých efektivních drah (několik km) při měření absorpce záření. V této práci byla porovnána s GC při stanovení oxidu dusného ve směsi plynů.

[6] Granquist, L., Carlsson, A., Jonson, S., Andersson, K., et al., Optimization of peak area precision of a GC-MS drug screening method using a nonparametric sign test. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 215–226. *Optimalizace přesnosti plochy píku screeningové GC-MS metody stanovení drog s využitím neparametrického znaménkového testu.* GC-MS metoda používaná ve Švédském národním soudním středisku (NFC) byla optimalizována se zaměřením na často přehlížené parametry, jako jsou objem nástřiku, typ lineru, teplotní program, rozsah a rychlost MS skenování apod.

[7] Azam, M., Arshad, A., Aslam, M., Gulzar, S., Application of classification methods to analyze

chemicals in drinking water quality. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 227–235. *Aplikace klasifikačních metod při chemické analýze pitné vody.* Vzorky pitné vody byly odebírány ze 100 vzorkovacích míst v různých částech města Láhaur v Pakistánu. Pro analýzu datového souboru byly použity různé statistické metody, včetně diskriminační analýzy, logistické regrese a shlukové analýzy.

[8] Miarka, D., Urbańska, B., Kowalska, J., Traceability as a tool aiding food safety assurance on the example of a food-packing plant. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 237–244. *Návaznost jako nástroj pro zajištění bezpečnosti potravin - případová studie zaměřená na sojový olej.*

[9] Brown, R.J.C., Future requirements for non-decimal unit prefixes in chemical measurement. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 245–247. *Požadavky na nové (ne-decimální) předpony při chemických měřeních.* Diskuse související s novou definicí molu. Látkové množství je vlastně počet určitých entit a tak by se tedy měly vyjadřovat i výsledky chemických analýz (např. vzorek obsahuje 12 atomů lithia). Přirozeným limitem je tedy jeden atom, jedna molekula apod. Možnosti současných analytických metod se tomu začínají přibližovat, nicméně ve většině reálných případů by aplikace tohoto přístupu vyžadovala použití velkých čísel. Autoři navrhuje použití nových předpon usnadňujících práci s takovými čísly.

Pavel Janoš

5 Důležitá informace

Vážení členové Eurachem-ČR, k tomuto číslu Zpravodaje je přiložena jako každým rokem výzva k zaplacení členských příspěvků za rok 2019, ve výjimečných případech prodlení i za roky předešlé, s příslušnou fakturou. Pokud budete mít k platbě příspěvků připomínky nebo dotazy, obraťte se na sekretariát sdružení.

Výbor Eurachem-ČR

Zpravodaj Eurachem-ČR. Vydal Eurachem-ČR z.s., jako neprodejnou publikaci pro potřebu svých členů. Pro tisk připravil J. Vilímec.

Korespondenční adresa sdružení: ✉ Eurachem-ČR z.s., Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, Králova Výšina 3132/7, 400 96 Ústí nad Labem

☎ 220 414 224 (tajemník výboru), E-mail: sekretariat@eurachem.cz, Internet 🌐 www.eurachem.cz

Číslo 64/2019 vyšlo 15. 8. 2019.