



1 PF 2020

Vážení členové a příznivci Eurachem-ČR,

po roce mi opět připadl úkol stručně Vás informovat o našich aktivitách v roce 2019 a plánech na rok letošní a příští.

Nejvýznamnějším počinem minulého roku bylo vydání další KVALIMETRIE, tentokrát již 24. dílu naší řady příruček pro laboratoře. Má dvě samostatné části. První přináší autorizovaný český překlad nedávno revidovaného pokynu Eurachem/CITAC s názvem *Návaznost chemických měření* a nahrazuje tak KVALIMETRII 14, která již není v prodeji. Druhá část je českým autorským dílem kolektivu E. Klokočnicková, D. Milde a A. Nižnanská. Jedná se o *Metodický návod pro pořádání malých mezilaboratorních porovnání*, který na přibližně 20 stranách přináší rady a doporučení pro organizování a pořádání MPZ pro 2-7 účastníků.

Uvnitř čísla

1 PF 2020

2 Stanovení a výskyt estrogenních hormonů a dalších látek s estrogenním účinkem ve vodách pomocí LC-MS/MS a GC/MS

3 Odešel Ivan Koruna

4 Workshop Eurachem: nejistota vzorkování a analýzy v chemické laboratoři

5 Metrologické slovníky v elektronické interaktivní verzi

6 Accreditation and Quality Assurance 4 - 5/2020

7 Smutná informace

I tentokrát je díky finanční podpoře dvou projektů (PRM 2019 VII/6/19 od Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví a LTV 17015 od Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy) příručka volně ke stažení ve formátu pdf na našich webových stránkách.

Tématem letošního roku pro nás bude nejistota spojená s odběrem vzorků. Podílíme se na společném semináři ČIA a Eurachem-ČR věnovaném vzorkování, který se uskuteční v úterý 17. března v Praze. V případě zájmu věnujte pozornost webovým stránkám ČIA i našeho spolku. Započali jsme také přípravu KVALIMETRIE 25, která přinese překlad minulý rok revidovaného pokynu *Measurement uncertainty arising from sampling*. Díky přislíbené finanční podpoře ÚNMZ plánujeme jeho vydání opět pouze elektronicky. Během minulého roku se vyprodala KVALIMETRIE 15, která přinesla překlad prvního vydání zmíněného pokynu z roku 2007. I přes neutuchající zájem o tuto publikaci jsme z důvodu existence revidovaného vydání nepřistoupili k dotisku. Prosim o trpělivost, na podzim bude k dispozici český překlad revidovaného vydání. Anglický originál je již nyní dostupný zdarma na webové stránce www.eurachem.org.

Budeme rádi, když občas navštívíte naše webové stránky www.eurachem.cz, kde máte kromě již zmíněných KVALIMETRIÍ zdarma k dispozici Metodické listy, či Metrologickou terminologii. Dále zde vždy najdete aktuální informace o seminářích, nejen českých, ale i těch, které pořádá Eurachem na evropské či světové úrovni. V roce 2020 to budou dva. První s názvem *Quality Assurance Elements for Chemical Analysis Laboratories in the University Curriculum* proběhne v květnu v Bukurešti. Druhým je desáté pokračování našeho nejúspěšnějšího semináře věnovaného zkoušení způsobilosti, obvykle s asi 300 účastníky z celého světa, který se uskuteční v polovině října v britském Windsoru.

Ještě Vás chci upozornit na pro nás významnou akci roku 2021. Od 17. do 21. května bude v Praze zasedat Valné shromáždění Eurachem a v jejím rámci proběhne i mezinárodní konference, na jejíž přípravě jsme začali intenzivně pracovat.

Dovolte mi závěrem Vám všem popřát pohodový a úspěšný rok 2020.

David MILDE
předseda Eurachem-ČR

2 Stanovení a výskyt estrogenních hormonů a dalších látek s estrogenním účinkem ve vodách pomocí LC-MS/MS a GC/MS

Endokrinní disruptory (EDC) jsou chemické látky exogenního původu, které narušují činnost hormonálního systému a v důsledku toho negativně ovlivňují zdraví lidí a zvířat [1]. EDC zasahují do syntézy, sekrece, transportu, vazby nebo eliminace přirozených hormonů podílejících se na udržení homeostáze, reprodukce, vývoje chování organismu. EDC dělíme na přírodní látky: estrogenní hormony - produkované všemi savci, fytoestrogeny (isoflavonoidy – genistein, daidzein), mykoestrogeny (zearalenon), mikrocystiny produkované sinicemi; a na syntetické EDC (chemické sloučeniny různorodé chemické povahy a účelu použití, např. syntetické estrogeny, polychlorované bifenyly a dioxiny (PCB a PCDD), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), některá změkčovadla (ftaláty, bisfenoly), tenzidy (alkylfenoly), zpomalovače hoření (PBDE), UV filtry (ethylhexyl- 4-methoxycinnamát), pesticidy různých typů – např. DDT a jeho metabolity DDD a DDE; chlordan, chlordekon, HCH, atrazin, alachlor, amitrol, linuron, organofosfátové insekticidy...). Důsledkem působení EDC mohou být: změny v reprodukčním a sexuálním vývoji, negativní dopad na mentální a psychomotorický vývoj exponovaných osob, nádorová onemocnění. Obecně bývají ohroženější jedinci v raném stádiu vývoje (plod, kojenci a dospívající).

Studiem účinků EDC a jejich prokazováním se zabývá velký počet vládních a nevládních organizací, úřadů a univerzit. Například Americká agentura životního prostředí (US EPA) publikovala 1. 6. 2015 databázi více než 1800 chemikálií testovaných pomocí estrogenního receptorového modelu na bioaktivitu ToxCast™ [2]. Některé vybrané látky jsou uvedeny v tabulce č. 1. Aktivity jsou vztaženy k syntetickému estrogenu 17- α -ethinylestradiolu a jsou rozděleny na odezvu agonistickou a antagonistickou. Mezi látky s vysokou aktivitou patří syntetické estrogeny, bisfenoly, parabeny, alkylfenoly, DDT, organociničitě sloučeniny, ftaláty, ale také fytoestrogeny (výtažky ze sóji – genistein a daidzein, rostlinný flavonoid kamferol) a překvapivě nasycená mastná kyselina stearová (C18:0). Endokrinní disruptory se často nalézají v některých plastech, v účtenkách z termopapíru obsahujícím bisfenoly, v prostředcích osobní hygieny obsahujících např. parabeny, v EU již nepoužívané „tvrdé“ tenzidy na bázi ethoxylovaného nonylfenolu (oblečení z dovozu mimo EU, dříve smáčedlo přidávané k herbicidu glyfosátu) atd. Velkými zdroji přírodních a syntetických estrogenů jsou čistírny komunálních odpadních vod, ve kterých nejsou stoprocentně odstraněny estrogeny; výtoky z velkovýrob hospodářských zvířat obsahující přirozeně tvořené estrogeny i řadu umělých preparátů používaných pro synchronizaci říje a tím zefektivnění umělé inseminace, a nečištěné komunální vody z malých sídel.

Posuzováním rizika EDC v pitných vodách se dále zabýval Institut životního prostředí a zdraví ve Velké

Británii [3]. Jako rizikové byla vyhodnocena skupina šesti látek (4-benzylfenol, dibutylftalát, 4-nitrofenol, digoxin, flutikason a salbutamol). Bylo rovněž doporučeno více se zabývat hodnocením rizika působení směsí látek s endokrinními vlastnostmi.

Analýza látek s estrogenním účinkem patří mezi velice náročné. Je to dáno jednak požadavkem na velice nízké meze stanovitelnosti (17- α -ethinylestradiol má hodnotu normy ekologické kvality (NEK) = 35 pg/l, 17- β -estradiol a estron 0,4 ng/l, tributylcín 0,2 ng/l), jednak značnou chemickou různorodostí látek. Z toho důvodu se musejí používat dedikované analytické metody, např. pro stanovení organociničitých látek (organostannanů) se používá metoda založená na in-situ derivatizaci tetraethylborátem, extrakcí hexanem a po zakoncentrování a přečištění na silikagelu se měří na GC/MS [4]. Fenoly, chlorfenoly, alkylfenoly a některé bisfenoly, které reagují in-situ s acetanhydridem, se stanovují pomocí GC/MS [5].

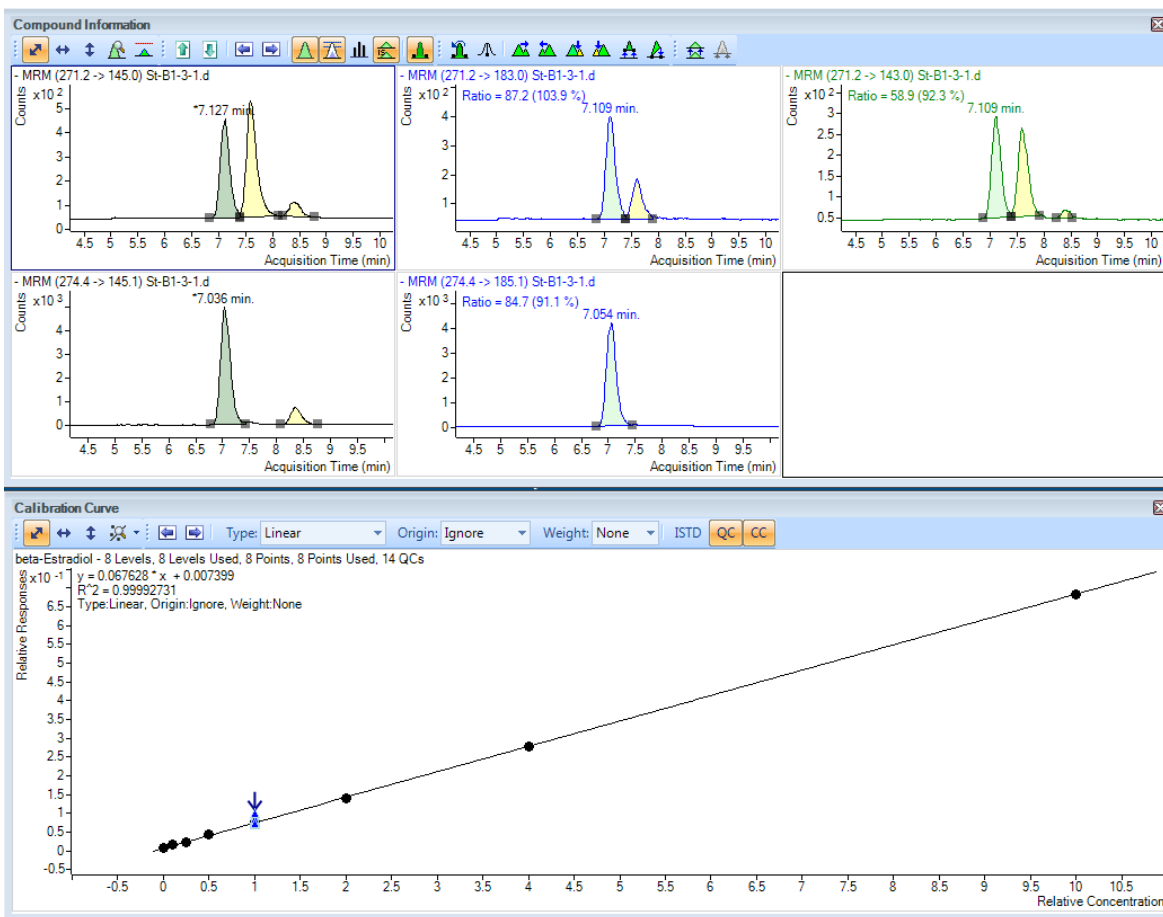
Stanovení estrogenních látek se dále provádí pomocí GC-HRMS po předchozí extrakci a derivatizaci na trimethylsilyl deriváty [6] nebo pomocí SPE extrakce a LC-MS/MS analýzy [7]. Laboratoř Povodí Labe používá právě metodu LC-MS/MS s určitou modifikací a rozšířením o čistící kroky nezbytnými pro dosažení nižších limitů v náročnější matrici, kterou jsou povrchové vody.

Jako příklad je zde uveden postup přípravy vzorků a analýzy při stanovení přírodních a syntetických hormonů 17- α -ethinylestradiolu (EE2), 17- β -estradiolu (EE1) a estronu (E1).

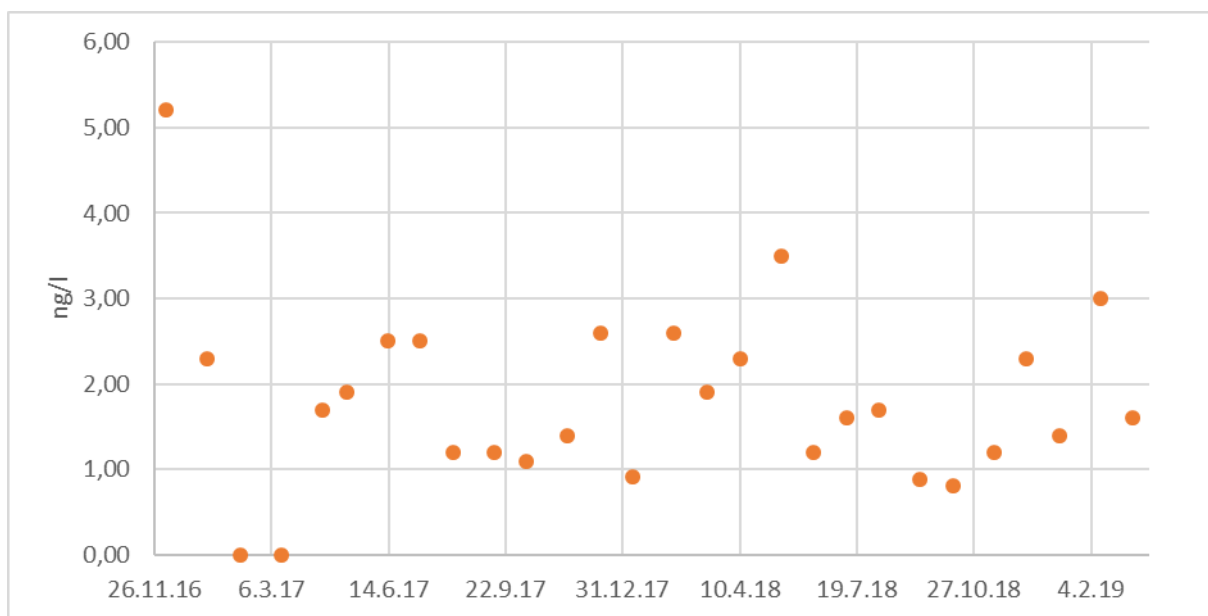
Vzorek vody odebraný do tmavé skleněné vzorkovnice o objemu 1 litr je extrahován co nejdříve, nejlépe do 24 hodin. K 0,8 litru vody je přidáno 10 μ l roztoku vnitřních standardů (D3-beta-estradiol, D4-ethinylestradiol, D4-estron o koncentraci 2 ng/ μ l, TRC Canada) a extrahuje se přímo ve vzorkovnici 80 ml dichlormethanu. Oddělená organická fáze se vysuší bezvodým granulovaným síranem sodným a odpaří na rotační vakuové odparce na 1 ml. Extrakt se přečistí pomocí gelové permeační chromatografie na koloně PAH prep., odpaří do sucha a převede do hexanu. Následně se provede čištění na sloupci Florisilu a eluuje se směsí hexan:aceton (6:4, v:v). Po odpaření do sucha se rozpustí pomocí 250 μ l methanolu na Vortexu a přidá se 300 μ l vody. Extrakt se přefiltruje pomocí stříkačkového filtru (Nylon, 0,2 μ m, Ø 17 mm). Pro vlastní analýzu připraveného vzorku se používá sestava UHPLC-MS/MS Agilent (1290 UHPLC s 6495 trojitým kvadrupólem).

Tabulka č. 1 Hodnoty bioaktivity estrogenních receptorů pro různé látky s estrogenními účinky

CAS Registry Number	Chemický název,	ER Agonist Area Under Curve (AUC)	ER Antagonist AUC	ER Bioaktivita
57-91-0	17alfa-Estradiol	1,06	0	1,06
57-63-6	17alfa-Ethinylestradiol	1	0	1
56-53-1	Diethylstilbestrol	0,943	0,00992	0,943
50-28-2	17beta-Estradiol	0,935	0,0153	0,935
53-16-7	Estron	0,807	0,00246	0,807
1478-61-1	Bisfenol AF	0,552	0,000026	0,552
446-72-0	Genistein	0,538	0	0,538
77-40-7	Bisfenol B	0,491	0,00196	0,491
80-05-7	Bisfenol A	0,45	0	0,45
10540-29-1	Tamoxifen	0,0199	0,447	0,447
486-66-8	Daidzein	0,44	0	0,44
84852-15-3	4-Nonylfenol	0,435	3,92E-07	0,435
27193-86-8	Dodecylfenol	0,392	0	0,392
57-85-2	Testosteron propionát	0,392	0	0,392
789-02-6	o,p'-DDT	0,385	0	0,385
17696-62-7	Fenylparaben	0,275	5,68E-07	0,275
1085-12-7	Heptylparaben	0,269	0	0,269
1219-38-1	Octylparaben	0,268	0	0,268
520-18-3	Kaempferol	0,252	0	0,252
94-26-8	Butylparaben	0,251	5,16E-07	0,251
57-11-4	Oktadekanová kyselina	0,248	0	0,248
683-18-1	Dibutylcín dichlorid	0,000186	0,222	0,222
50-29-3	p,p'-DDT	0,19	0	0,19
85-68-7	Butylbenzylftalát	0,179	0	0,179
1461-22-9	Tributylcín chlorid	0	0,114	0,114



Obrázek č. 1 Chromatogram a kalibrační křivka pro 17-β-estradiol (E2)



Obrázek č. 2 Nálezy estronu v profilu Lužická Nisa - Hrádek v ng/l v období 2017-2018

Chromatografické podmínky jsou následující:
 Kolona ACQUITY UPLC® BEH Phenyl 1,7µm, 2,1 mm
 ID, 100 mm délka, průtok mobilní fáze: 0,25 až
 0,45 ml/min, teplota termostatu: 40°C, nástřik: 100 µl.

Tabulka 2 Složení mobilní fáze (A – methanol, B –
 0,001 % NH₃/40 % methanol)

čas [min]	průtok [ml/min]	A [%]	B [%]
počáteční	0,25	15	85
1,0	0,25	27	73
10	0,25	30	70
12	0,25	100	0
15,0	0,45	100	0
15,1	0,45	15	85
17	0,25	15	85

Podmínky na trojitém kvadrupólu jsou: sušící plyn dusík o teplotě 120 °C a průtoku 15 l/min, oplachový plyn dusík o teplotě 290 °C a průtoku 11 l/min, tlak na nebulizeru je 25 psi, napětí na ESI kapiláře je -2500 V. Ostatní podrobné podmínky na kvadrupólu včetně kvalifikačních a kvantifikačních přechodů naleznete v [8]. Ukázka chromatogramu a sedmibodové kalibrační křivky jsou pro E2 uvedeny na obrázku č. 1.

Diskuse a závěr

Monitoring estrogenů se provádí na 9 klíčových profilech (Labe a jeho hlavní přítoky) a v nejvíce zatíženém profilu Lužická Nisa - Hrádek (až 190 000 ekvivalentních obyvatel měst Liberec a Jablonec nad Nisou). Zde při průměrných průtocích 4 až 6 m³/s tvoří vypouštěné odpadní vody 10 – 30 % celkového průtoku. Výsledky monitoringu estrogenu v profilu Lužická Nisa - Hrádek jsou uvedeny na obrázku č. 2. Průměrná hodnota byla v tomto období 1,8 ng/l. Navrhovaná hodnota normy environmentální kvality pro estron byla 3,6 ng/l. Nález EE2 a E2 jsou velice sporadické a těsně nad mezí stanovitelnosti. To dokládá, že estrogény se úspěšně rozkládají a nepředstavují obecně velké riziko s výjimkou míst vypouštění nečištěných odpadních vod, kde mohou představovat problém.

Na estrogenní aktivitě se ovšem podílí velké množství jiných látek s podobnými účinky, které v celkovém působení mohou představovat riziko především pro vnímavé vodní živočichy.

Příklad reálného výskytu látek s estrogením účinkem v běžném životě ilustruje případ bisfenolu A a jeho výskytu v účtenkách. Ukázka nálezů bisfenolu A v účtenkách z termopapíru z různých prodejních míst ilustruje tabulka č. 3.

Obsah bisfenolu A u některých účtenek překračoval desetinu hmotnostního procenta, což představuje riziko jak z pohledu analytika, který se daným stanovením zabývá a běžně stanovuje reálné vzorky s mezí stanovitelnosti 10 µg/kg, (0,000 001 hm. %), tj. 100 000 x menší hodnoty, tak i z pohledu účinků, které mohou takovéto účtenky vyvolat u vnímavých osob (bisfenol A má estrogenní aktivitu na úrovni 45 % 17-β-estradiolu)!

Tabulka č. 3

účtenka	bisphenol A [mg/kg]
parkovací lístek	6
obchodní řetězec 1	150
obchodní řetězec 2	1400
lékárna	1300
domácí potřeby	1500
obchodní řetězec 3	1200
bankomat	1200
obchodní řetězec 4	8
čerpací stanice	15
obchodní řetězec 5/1	13
obchodní řetězec 5/2	9,9
obchodní řetězec 5/3	8,4

Literatura:

1. Endokrinní disruptory: strategie pro budoucnost, jež chrání občany EU a životní prostředí, 7. 11. 2018. Dostupné na https://ec.europa.eu/health/endocrine_disruptors/overview_cs
2. US EPA Endocrine Disruptor Screening Project (EDSP). Dostupné na <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/use-high-throughput-assays-and-computational-tools-endocrine-disruptor>
3. A review of latest endocrine disrupting chemicals research implications for drinking water, březen 2012. Dostupné na http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70_2_266.pdf
4. Koutník M., Sedláková L., Komárek K.: Stanovení organostannanů (OTC) v povrchových vodách. In: Sýkora Vladimír, Kujalová Hana. Sborník 3. konference Hydroanalytika 2009, Hradec Králové, 2009, s. 143-150, ISBN 978-80-254-4823-6.
5. US EPA Method 1653 Chlorinated Phenolics in Wastewater by In Situ Acetylation and GC/MS November 1996. Dostupné na: https://www.epa.gov/documents/method_1653.
6. US EPA Method 1698: Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HRGC/HRMS, December 2007. Dostupné na: https://www.epa.gov/documents/method_1698_2007
7. US EPA Method 539: Determination of Hormones in Drinking Water by Solid Phase Extraction (SPE) and Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (LC-ESI-MS/MS). Dostupné na: <https://nepis.epa.gov/EPA/html/DLwait.htm?url=/Ex>

e/ZyPDF.cgi/P100J76V.PDF?Dockey=P100J76V.PDF

8. Ferenčík, M., Schovánková J., Stojanová S.: Stanovení a výskyt estrogenních hormonů a dalších látek s estrogenním účinkem ve vodách pomocí LC-MS/MS a GC/MS. Sborník 8. konference Hydroanalytika 2019, Hradec Králové, 21-26, ISBN 978-80-904986-4-8.

M. Ferenčík
Povodí Labe, s.p., Hradec Králové

3 Odešel Ivan Koruna

V posledních srpnových dnech minulého roku nás po těžké nemoci opustil ve věku 78 let Ing. Ivan Koruna, CSc. Patřil k zakladatelské generaci analytických chemiků, která v roce 1993 založila českou odbočku mezinárodní organizace Eurachem.

Ivan Koruna se narodil 17. května 1941 v Praze. Vystudoval Vysokou školu chemicko-technologickou v Praze, kde promoval v roce 1968 v oboru organická chemie. Kandidátskou disertační práci obhájil v Ústavu organické chemie a biochemie AVČR. Výzkum biologicky zajímavých peptidů s použitím hmotnostní spektrometrie přivedl Ivana Korunu k zájmu o analytickou chemii. Analytické chemii se poté věnoval i ve Výzkumném ústavu pro farmacii a biochemii, kde pracoval až do roku 1992, kdy byl ústav zrušen. Po krátkém působení v několika ústavech přešel v roce 1995 na pracoviště ASLAB ve Výzkumném ústavu vodohospodářském, kde pracoval až do odchodu do důchodu v roce 2004. V období práce v ASLABu se plně věnoval použití systémů jakosti v analytické chemii. Byl přísným a spravedlivým posuzovatelem.

Ivan Koruna přispěl svou odbornou erudicí a organizačními schopnostmi k rozvoji českého sdružení Eurachem. Byl dlouholetým hospodářem Eurachem-ČR, podílel se na organizování mnoha kurzů Eurachem-ČR, ve kterých byl i lektorem. V době prvního českého předsednictví evropského Eurachem (2011-2012) úspěšně vykonával funkci tajemníka evropské organizace.

S manželkou Vlastou vychovali dvě dcery a společně se těšili ze čtyř vnoučat.

Ivan Koruna byl nejen odborníkem ve své profesi, ale i jeho všeobecné znalosti byly obdivuhodné. Byl jazykově nadaný, znal angličtinu a němčinu na vysoké úrovni. Jazykové znalosti a cit pro český jazyk využil při překladech a revizi několika příruček KVALIMETRIE.

Ivan Koruna přispěl k dobré odborné úrovni Eurachem-ČR a byl jedním z pilířů národní organizace. Čest jeho památce!

M. Suchánek

4 Workshop Eurachem: nejistota vzorkování a analýzy v chemické laboratoři

Ve dnech 19. a 20. listopadu 2019 proběhl v berlínském BAMu společný seminář Eurachem, Eurolab a CITAC věnovaný nejistotě měření. Bylo na něm představeno a podrobně diskutováno revidované vydání Pokynu Eurachem *Measurement uncertainty arising from sampling*. Odborný program byl rozdělen na dvě samostatné části, kdy každé z nich byl věnován jeden den. První část byla zaměřena na nejistotu spojenou s odběrem vzorků a představení samotného „guidu“ bylo doplněno dalšími přednáškami zejména prof. Ramseyho, přehledem dalších odborných článků souvisejících s touto problematikou. Současně probíhaly diskuze v paralelních sekcích zaměřených buď na praktické zkušenosti s vyhodnocováním nejistoty výsledků měření se zahrnutím odběru vzorků, nebo na možné postupy vyhodnocení nejistoty související s odběrem vzorků. Za zmínku stojí také dvě přednášky věnované nejistotě vzorkování z perspektivy akreditačních orgánů. Druhý den semináře se věnoval nejistotě chemických měření obecně. Kromě několika výborných přehledových přednášek věnovaných současným způsobům vyhodnocení nejistoty měření byl představen volně dostupný software MUKit pro výpočet nejistoty z validačních a QC dat. Dále byla prezentována problematika vyhodnocení nejistoty, pokud je vysoká (tedy vyšší než 50 %), kdy byl na seminářích Eurachem poprvé představen koncept faktoru nejistoty (uncertainty factor) jako elegantního způsobu řešení vysokých hodnot nejistoty. I druhý den byla část odborného programu věnována paralelním diskuzním sekcím. V závěrečné přednášce byla představena současná aktivita Společné komise pro pokyny v metrologii (JCGM), která se věnuje jak terminologii (Mezinárodní metrologický slovník) tak ISO pokynům pro vyhodnocení nejistoty známých pod zkratkou GUM.

Workshop navštívili delegáti z 37 zemí a jejich počet lehce překročil 130. Česká republika byla na této po všech stránkách vydařené akci zastoupena pouze jedním účastníkem. Nicméně, jak je u workshopů Eurachem dobrým zvykem, prezentace přednášek a posterů jsou volně dostupné na webových stránkách www.eurachem.org/index.php/events/completed/277-wks-mu2019.

David Milde

5 Metrologické slovníky v elektronické interaktivní verzi

Používání Mezinárodního metrologického slovníku a Mezinárodního slovníku termínů v legální metrologii usnadnil uživatelům Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ) na svých stránkách (<http://www.unmz.cz/urad/slovníky>) zpracováním nejnovějšího znění obou slovníků do formy interaktivní verze využívající možnost hypertextových odkazů. Zpracování českého překladu obou slovníků

vychází z publikace Terminologie z oblasti metrologie, 2. vydání, ÚNMZ, 2010, vydané jako Sborník technické harmonizace a dostupné též zdarma na stránkách ÚNMZ. Podkladem pro vytvoření Mezinárodního slovníku metrologie - Základní a obecné pojmy a související pojmy (VIM) (JCGM 200: 2012, 3. vydání; VIM3) byl on-line slovník vytvořený BIPM (JCGM/ WG 2), pro Mezinárodní slovník termínů v legální metrologii (VIML) (OIML V 1, vydání 2013 (E/F)) sloužil jako vzor on-line slovník vytvořený OIML. Oproti publikaci Terminologie z oblasti metrologie je český překlad doplněn o opravy a nově začleněné termíny. Oba slovníky publikované v nejnovější verzi umožňují tak uživatelům jednoduše a rychle si ověřit terminologické problémy z celé oblasti metrologie na jednom místě, hypertextové odkazy jsou významným pomocníkem v efektivním vyhledávání v obou dokumentech.

Zbyněk Plzák

6 Accreditation and Quality Assurance 4 - 5/2019

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. 4/2019

[1] Kim, H., Hwang, E., Park, J., Heo, S.W., et al., Proficiency testing for total mercury in oyster with a metrologically traceable reference value from isotope dilution mass spectrometry: implications on laboratory practices using mercury analyzers. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 253–261. *Zkoušení způsobilosti při stanovení celkové rtuti v ušřících s využitím referenční hodnoty určené pomocí hmotnostní spektrometrie s izotopovým ředěním.* Mezilaboratorní porovnání provedené v korejských laboratořích prokázalo, že komerční analyzátoři pracující na principu AAS a využívající tepelné desorpce rtuti zakoncentrované ve formě amalgamu poskytují spolehlivé výsledky.

[2] Beavis, G., Wilson, J., Sykes, M., Quantitative scores for binary qualitative proficiency testing. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 263–269. *Kvantitativní skóre pro kvalitativní binární testování způsobilosti.* V případě kvantitativních zkoušek poskytuje z-skóre účastníkům snadno interpretovatelný parametr, v případě kvalitativních zkoušek takový obecně přijímaný parametr chybí. Autoři v článku navrhuji tzv. *a*-skóre, které za předpokladu binomického rozdělení umožňuje podobné interpretace, jako z-skóre.

[3] Linsinger, T.P.J., Bacquart, T., Alternative designs for the assessment of homogeneity: use of characterisation data. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 281–287. *Alternativní postup při testování homogenity: využití údajů z charakterizace materiálů.* Porovnány různé postupy při testování homogenity, z nich jeden využívá údajů z vnitrolaboratorní studie, nebyla však prokázána

úspora materiálů při tomto postupu.

[4] Tahoun, I.F., Yamani, R.N., Shehata, A.B., Preparation of matrix reference material for quality assurance and control of pesticides analysis in olive oil. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 297–304. *Příprava matričního referenčního materiálu pro zabezpečení a řízení kvality při stanovení pesticidů v olivovém oleji.* V článku je popsán postup přípravy referenčního materiálu olivového oleje certifikovaného pro obsah organochlorových pesticidů. Komerčně dostupný panenský olivový olej byl obohacen 23 pesticidy v koncentraci 4 ng/g a byla připravena šarže 300 jednotek. Byla provedena charakterizace a testována stabilita i homogenita podle norem a pokynů ISO. Výsledky ukazují, že matriční referenční materiál připravený podle kontrolovaných metrologicky platných postupů je cenným nástrojem při analýze potravin.

Accred. Qual. Assur. ročník 24, č. 5/2019

[1] Fujiwara, M., Hirosawa, K., Nonose, N., Nishida, S., et al., Evaluation of measurement uncertainty in the elemental analysis of sintered silicon carbide using laser ablation in liquid—inductively coupled plasma mass spectrometry with external calibration and isotope dilution. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 329–339. *Vyhodnocení nejistoty měření při elementární analýze slinutého karbidu křemíku s použitím laserové ablace v kapalně fázi a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a externí kalibrací s izotopovým zředěním.* Cílem této studie bylo zhodnotit nejistotu analytických metod, které používají laserovou ablaci v kapalině (LAL) jako metodu úpravy vzorku. Po odběru vzorků karbidu křemíku (SiC) byly kvantifikovány stopové nečistoty za použití sektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-SFMS) s externí kalibrací (EC). Rozšířená nejistota ($k = 2$) koncentrací byla menší než 10 %. Aby se získaly přesnější hodnoty, byl Ti (homogenně distribuovaný na povrchu vzorku SiC) kvantifikován pomocí ICP-SFMS pomocí izotopové zředěvací hmotnostní spektrometrie (IDMS). Rozšířená nejistota ($k = 2$) byla snížena na 3,4 %. Menší nejistota spojená s IDMS odrážela skutečnost, že měření poměru izotopů stejného prvku s IDMS a měření vysokorychlostních izotopů v intervalech 10 ms snížilo variabilitu intenzit signálu, což je primární zdroj nejistoty. Kombinace s ID navíc zlepšila opakovatelnost související s množstvím vzorku při předúpravě.

[2] Tang, L., Yang, H., He, L., Wang, M., et al., Direct analysis of free-base nicotine in tobacco leaf by headspace solid-phase micro-extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 341–349. *Přímá analýza volné nikotinové báze v listech tabáku pomocí headspace mikroextrakce na tuhou fázi a plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí.* Neionizovaný podíl nikotinu v tabákovém listu se nazývá volná nikotinová báze (FBN). Dynamická rovnováha mezi FBN

a ionizovaným nikotinem se snadno mění s obsahem vody, teplotou a hodnotou pH. V této studii byla vyvinuta metoda přímé kvantitativní analýzy pro FBN v tabákovém listu za použití mikroextrakce na pevné fázi kombinované s plynovou chromatografií/hmotnostní spektrometrií. Podrobně byly zkoumány optimální podmínky pro analýzu, včetně forem vzorků, typu vlákna SPME, předběžné úpravy, teploty při extrakci a doby extrakce. Za optimalizovaných podmínek byl lineární rozsah metody 1 - 100 mg/ml, s korelačním koeficientem (r) 0,9977 a detekčním limitem 0,84 $\mu\text{g/g}$, opakovatelnost (vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka) byla 3,35 % a výtěžnost této metody byla mezi 99,56 - 99,80 %. Relativní rozšířená nejistota byla 7,1 % s koeficientem rozšíření $k = 2$.

[3] Allen, N.D.C., Perkins, M., Bacquart, T., Li, J., Determining modified reaction parameters for the real-time measurement of BTEX in biogas and nitrogen using Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS). *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 361–368. Stanovení modifikovaných reakčních parametrů pro měření BTEX v bioplynu a dusíku v reálném čase s použitím hmotnostní spektrometrie vybraných iontů (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry - SIFS-MS). Rostoucí poptávka po vysoce kvalitním bioplynu a snižování závislosti na zemním plynu vedly k potřebě dobře definovaného rámce pro zajištění shody a kvality bioplynu zavedením referenčních materiálů a metod s deklarovanou návazností. Kromě toho existuje velká potřeba kvantifikovat kritické stopové nečistoty v bioplynu. V tomto článku byly v reálném čase analyzovány referenční standardy plynů obsahujících stopové uhlovodíky, které jsou navázány na mezinárodní systém jednotek pomocí hmotnostní spektrometrie s iontovou průtokovou trubicí (SIFT-MS).

[4] Hall, B.D., Rounding the expanded uncertainty. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 369–373. Zaokrouhlování rozšířené nejistoty. Při vyjadřování rozšířené nejistoty může zaokrouhlování na určitý počet platných číslic ovlivnit příslušnou hladinu významnosti. V článku byla použita jednoduchá numerická metoda pro vyjádření hladiny významnosti při použití různých metod zaokrouhlování. Výsledky jsou shodné s doporučením NIST, podle něž má být rozšířená nejistota při 95 %-hladině významnosti vyjádřena na dvě platné číslice a příslušná veličina by měla být vyjádřena se stejnou precizností.

[5] Abdel Massih, M., Planchon, V., Pitchugina, E., Mahillon, J., Enumeration of lactic acid bacteria: lacuna and improvement areas highlighted by proficiency testing. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 381–385. Stanovení

počtu bakterií mléčného kvašení: nedostatky a oblasti zlepšení prokázané zkoušením způsobilosti. V letech 2011 až 2018 byla sledována problematika zkoušení způsobilosti (PT) při mikrobiologických testech organizovaných organizací REQUASUD. Pro počet bakterií mléčného kvašení (LAB) poskytly laboratoře používající stejnou analytickou metodu (ISO 15214) zcela nehomogenní výsledky při analýze přirozeně kontaminovaných vzorků (syrového mléka, uzeného lososa a šunkové klobásy), což vedlo k atypicky velké distribuci výsledků PT. Podrobná studie těchto atypických výsledků poskytla pohled na zdroj systematických chyb ovlivňujících toto stanovení. Ukázalo se, že hlavní zdroje analytické variability souvisejí s normou ISO 15214:1998. Pro lepší harmonizaci analytických výsledků lze navrhnout praktická vylepšení pro revizi této normy, zejména: upřesnění kritérií pro počet kolonií, omezení povolených inkubačních podmínek a použití selektivnějšího kultivačního média k zamezení růstu interferujících kolonií.

[6] Osorio, A.C.P., de Sena, R.C., Araújo, T. de O., de Almeida, M.D., Purity assessment using the mass balance approach for inorganic in-house certified reference material production at Inmetro. *Accredit. Qual. Assur.* **2019**, *24*, 387–394. Hodnocení čistoty s využitím hmotnostní bilance pro anorganické interní referenční materiály. V článku jsou popsány zkušenosti a praktiky Národního institutu metrologie, kvality a technologie (Inmetro) v Brazílii. Je popsáno použití metod ICP-MS, energeticky disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie a ICP-OES. Čistota anorganických solí byla stanovena pomocí hmotnostní bilance s rozšířenými nejistotami měření menšími než hmotnostní zlomek 0,007 %. Všechny postupy byly provedeny podle normy ISO 17034: 2016.

Pavel Janoš

7 Smutná informace

Dne 1. 11. 2019 zemřela po dlouhé těžké nemoci Mgr. Alena Čapková, od roku 1999 členka Eurachem-ČR. V letech 2005 – 2014 působila ve sdružení jako revizorka a svými podněty přispívala ke zlepšení činnosti sdružení. Byť původním vzděláním fyzikální chemik, pracovala většinu svého pracovního života v laboratoři Vodní zdroje GLS a přispěla k vysoké úrovni její práce. Vedle této činnosti vykonala obrovské množství práce v oblasti řízení kvality analytických výsledků, tvorby norem (byla spoluautorkou mnoha hydroanalytických norem, na jejichž tvorbě se podílela s Ing. Hoffmanem a prof. Pitterem) i v legislativní oblasti (řada praktických otázek ve vyhlášce o poplatcích za vypouštění OV apod.).

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 65/2019 vyšlo 31. 1. 2020.