



Výskumný ústav vodného hospodárstva

Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd

KONTROLA KVALITY ODBERU PITNÝCH A POVRCHOVÝCH VÔD

Gabriela Wallová, Zuzana Kulichová, Alena Belanová

RNDr. Gabriela Wallová, PhD.

wallova@vuvh.sk

www.vuvh.sk



Úvod

odber → konzervovanie → prevoz → analýza





Odber vzoriek

- proces odobratia určitého objemu vodného telesa (alebo kalu, alebo sedimentu), ktorý má byť reprezentatívny, na skúšanie rôznych definovaných charakteristík (ISO 5667-2)
- kvalita výsledkov analýz úzko súvisí s kvalitou odobratej vzorky
- komplexný proces
- prispieva k stupňu neistoty celkového výsledku analýzy
- stupeň neistoty pri odbere vzoriek môže ovplyvniť stupeň neistoty celkového výsledku odberu až na 30 – 50%



[1] ISO 5667-2(1991) Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 2: Pokyny na techniky odberu vzoriek



Zdroje chýb pri odbere

- znečistenie
- materiály zariadení na odber vzoriek – nádoby, vzorkovnice, vzájomné znečistenie vzoriek, konzervácia vzoriek, nevhodné skladovanie a doprava
- nestabilita vzorky
- typ používaných odberových nádob a vzorkovníc môže ovplyvňovať stabilitu stanovovanej látky medzi odberom vzoriek a analýzou v dôsledku inherentnej nestability samotnej vzorky a podmienok v ktorých sa vzorky skladujú a prepravujú
- nesprávna konzervácia
- výber odberových nádob a vzorkovníc ovplyvňujú integritu stanovovaných látok a možnosti konzervácie ako sa podrobne uvádza v ISO 5667-3
- nesprávny odber vzoriek
- odchýlka od postupu odberu vzoriek alebo samotný postup môže byť zdroj chýb
- odber vzoriek z nehomogenizovaných vodných telies
- doprava vzorky

[2] STN ISO 5667-3 (1999): Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3: Pokyny na konzerváciu vzoriek a manipuláciu s nimi



Kontrola kvality – opakované vzorky

Termín **opakované vzorky** na kontrolu kvality zahŕňa celý rad prístupov k riadeniu kvality, ktorých cieľom je určiť náhodnú chybu súvisiacu s rôznymi štádiami procesu odberu vzoriek.

Najmenej 2% analytickej práce venovalo riadeniu kvality pri odbere vzoriek.

Ciele riadenie kvality pri odbere vzoriek:

- zvoliť spôsob monitorovania a zistenia chýb pri odbere vzoriek a vylúčenie neplatných, alebo zavádzajúcich chýb
- preukázať adekvátnu kontrolu zdrojov chýb pri odbere
- indikovať variabilitu odberu a určiť jej dôležitosť pri vzniku chýb

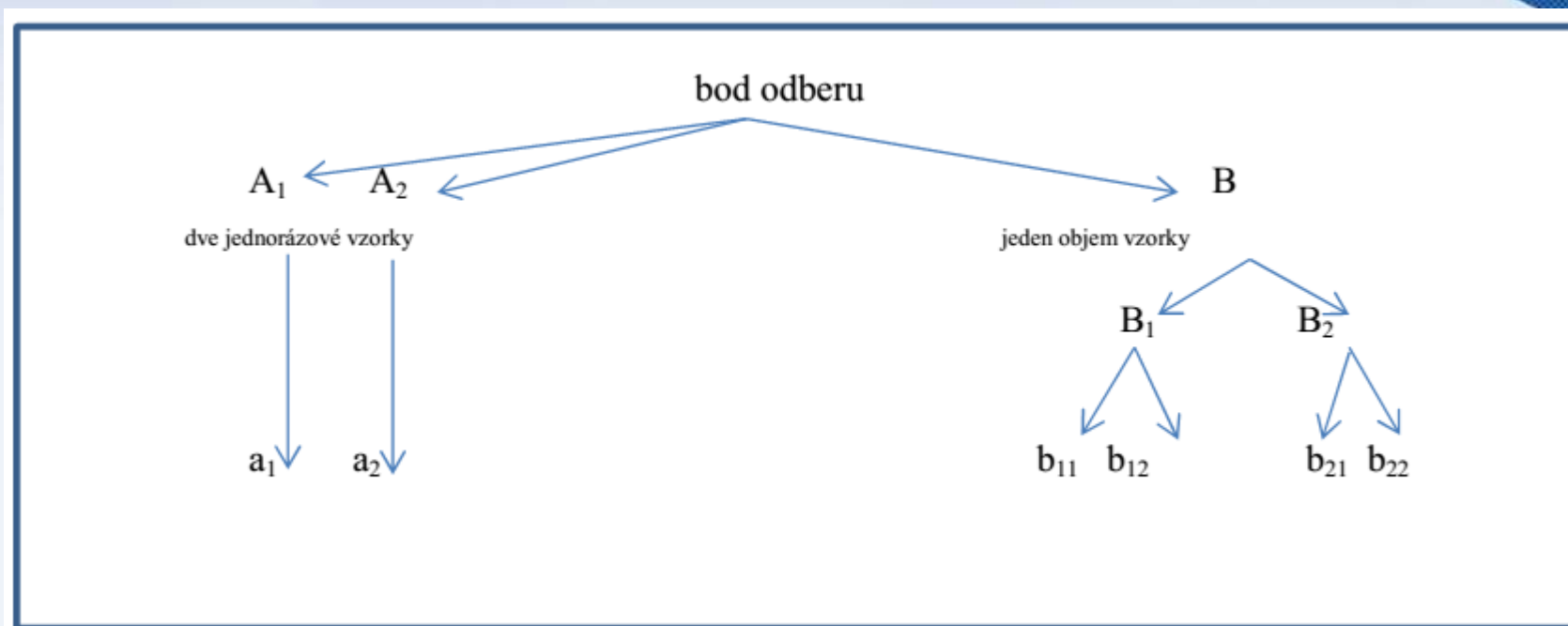


Schéma 1 Vzťah medzi rôznymi odberovými rozptylmi



- **Analytický rozptyl:** opakované analýzy tej istej vzorky pripravenej v laboratóriu sa môžu použiť na stanovenie odhadu analytickej chyby.
- **Analytický + čiastočný odberový rozptyl / rozptyl súvisiaci s dopravou:** analýza opakovaných vzoriek odobratých v teréne (B_1 a B_2) z objemu vzorky (B) (vzorka získaná jediným použitím procesu odberu vzoriek); z rozdielu týchto údajov sa odhadne analytický plus odberový rozptyl (zahŕňa skladovanie, ale nie vplyv vzorkovníc).
- **Analytický plus celkový odberový rozptyl:** analýzy objemov vzoriek získaných opakovaným použitím postupu odberu vzoriek; indikuje rozptyl celého procesu odberu vzoriek a analýzy (A_1 a A_2).



Fischerov test (F-test):

- test významnosti dvoch rozptylov

$$F_1 = \frac{S_{wB1}^2}{S_{wA}^2}$$

Porovnaním **odhadu analytického rozptylu + odberového rozptylu** s **odhadom analytického rozptylu** sa získa hodnota F_1 . Hodnota F_1 (pre šesť stupňov voľnosti a pri úrovni pravdepodobnosti 95% = 4,2) sa porovnáva s tabuľkovou hodnotou [3].

[3] STN ISO 5667-14:2000 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 14: Pokyny na zabezpečenie kvality pri odbere environmentálnych vzoriek vody a manipulácie s nimi



Fischerov test (F-test):

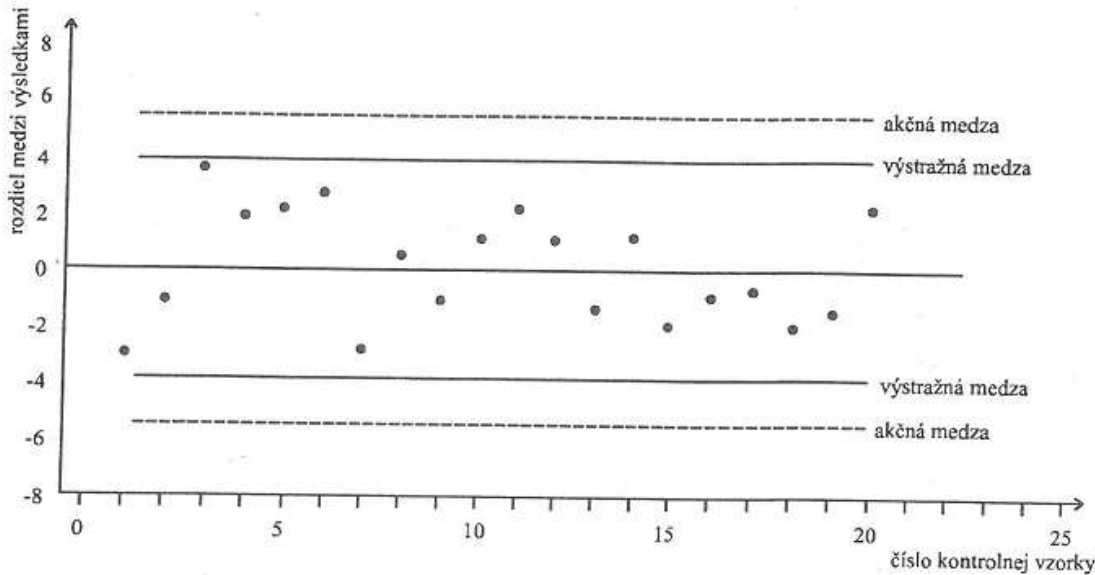
$$F_2 = \frac{s_{wB}^2}{s_{wA}^2}$$

Porovnaním **odhadu analytického rozptylu + rozptylu súvisiaceho s dopravou** s **odhadom analytického rozptylu** sa získa hodnota F_2 . Hodnota F_2 (pre šesť stupňov voľnosti a pri úrovni pravdepodobnosti 95% = 4,2) sa porovnáva s tabuľkovou hodnotou [3].



Vnútrolaboratórne riadenie kvality

Shewhartov diagram



Graf 1 Príklad regulačného diagramu pre údaje z opakovaných stanovení

- rozdiel medzi opakovanými meraniami

$$d = R1 - R2$$

R1 je výsledok analyzovanej vzorky

R2 je výsledok druhej analyzovanej vzorky

- Smerodajná odchýlka vzorky

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (d_i - \bar{D})^2}{m-1}}$$

\bar{D} je priemerný rozdiel medzi výsledkami opakovaných stanovení šarží vzorky

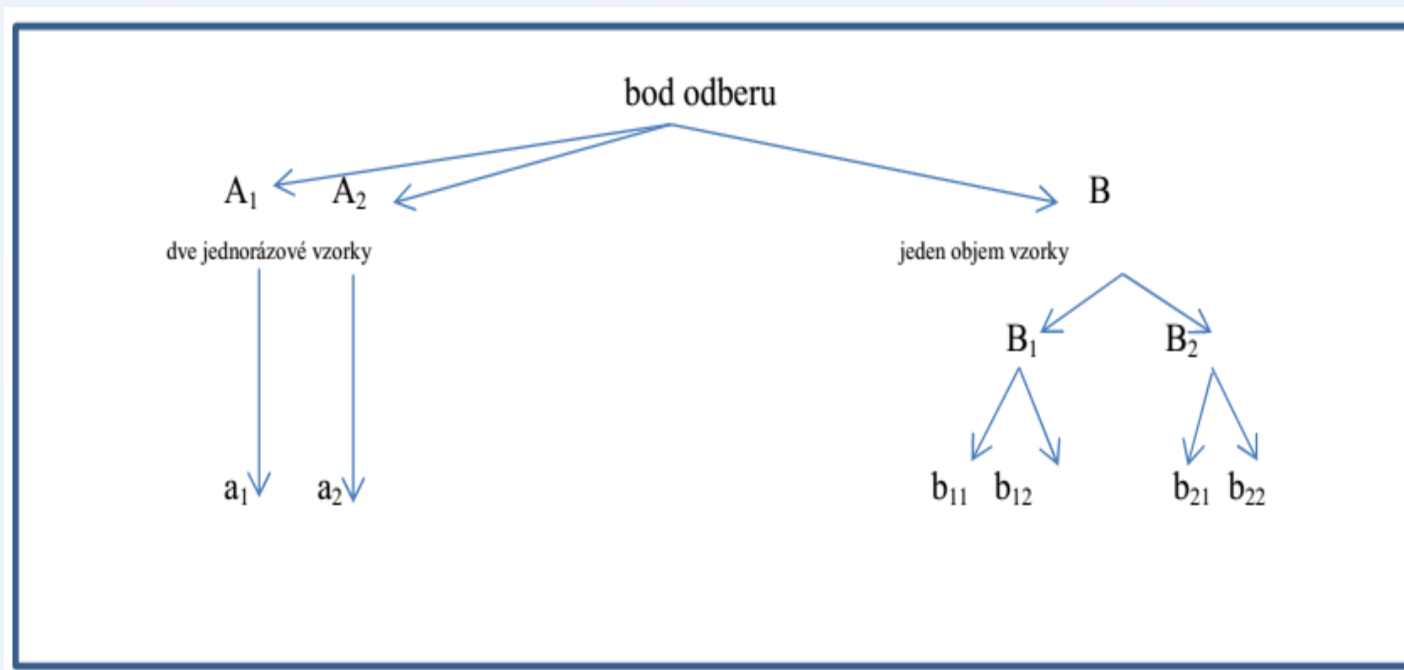
d_i sú individuálne rozdiely



Výsledky

Matrica: pitná voda

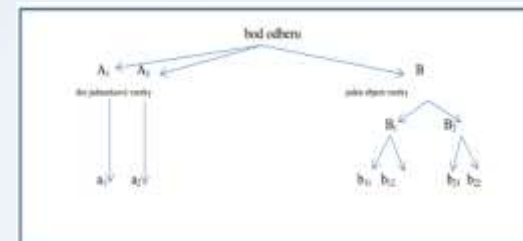
Stanovenie: celková objemová alfa aktivita





Výsledky

Parameter	Dátum odberu			
	24.01.2011	14.10.2012	20.10.2013	21.10.2014
a_1	0,039	0,083	0,080	0,045
a_2	0,071	0,064	0,051	0,062
$R_A = a_1 - a_2$	-0,032	0,019	0,029	-0,017
\bar{a}	0,055	0,0735	0,065	0,054
$a_1 - \bar{a}$	-0,016	0,0095	0,014	-0,009
$a_{i2} - \bar{a}$	0,016	-0,0095	-0,014	0,009
$(a_{i1} - \bar{a})^2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
$(a_{i2} - \bar{a})^2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
s_w^2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$\overline{s_w^2}$	$31,3 \cdot 10^{-5}$			



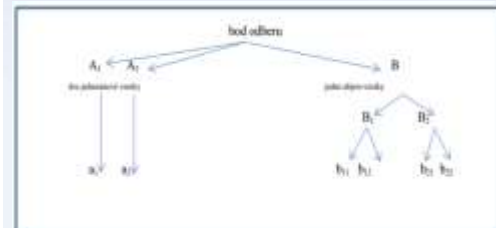
R – Rozdiel
 \bar{a} – priemerná hodnota
 s_w^2 - odhad rozptylu
 $\overline{s_w^2}$ združený odhad rozptylu

Tabuľka 1 Odhad analytického rozptylu, pričom bjemové aktivity sú ubané v Bq/l



Výsledky

Parameter	Dátum odberu			
	24.01.2011	14.10.2012	20.10.2013	21.10.2014
b_{11}	0,035	0,052	0,031	0,073
b_{12}	0,035	0,043	0,037	0,070
$Rb=b_{11}-b_{12}$	0	0,009	-0,006	0,003
b_{priem}	0,035	0,034	0,043	0,067
$b_{11} - b_{priem}$	-0,035	0,018	-0,012	0,006
$b_{12} - b_{priem}$	0	0,009	-0,006	0,003
$(b_{11} - b_{priem})^2$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
$(b_{12} - b_{priem})^2$	0	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
s_w^2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
F1	2,3	2,2	0,4	0,3
$\overline{s_w^2}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$			



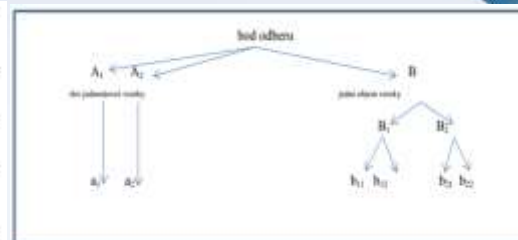
R – Rozdiel
 \bar{a} – priemerná hodnota
 s_w^2 - odhad rozptylu
 $\overline{s_w^2}$ združený odhad rozptylu

Tabuľka 2 Odhad analytického rozptylu + odberového rozptylu, pričom objemové aktivity sú udané v Bq/l



Výsledky

Parameter	Dátum odberu			
	24.01.2011	14.10.2012	20.10.2013	21.10.2014
b_{21}	0,038	0,043	0,032	0,070
b_{22}	0,029	0,065	0,032	0,093
$Rb=b_{21}-b_{22}$	0,009	-0,022	0,0001	-0,0228
b_{priem}	0,0335	0,054	0,0316	0,0816
$b_1 - b_{priem}$	0,0045	-0,011	0,0001	-0,0114
$b_{22} - b_{priem}$	-0,0045	0,011	-0,0001	0,0114
$(b_{21} - b_{priem})^2$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$(b_{22} - b_{priem})^2$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
s_w^2	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
F2	0,1	1,3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1,8
$\overline{s_w^2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$			



R – Rozdiel
 \bar{a} – priemerná hodnota
 s_w^2 - odhad rozptylu
 $\overline{s_w^2}$ združený odhad rozptylu

Tabuľka 3 Odhad analytického rozptylu + rozptylu súvisiaceho s dopravou, objemové aktivity sú ubané v Bq/l



Záver

- Predpokladom získania správnych výsledkov analýz je venovanie pozornosti správnemu odberu vzoriek a manipulácii s nimi.
- Hodnota F_1 získaná porovnaním odhadu analytického + odberového rozptylu (Tabuľka 2) s odhadom analytického rozptylu (Tabuľka 1) sa porovnala s tabuľkovou hodnotou F (pre šesť stupňov voľnosti a pri úrovni pravdepodobnosti 95% = 4,2). Z porovnania vyplynulo, že hodnoty F_1 boli vždy menšie ako 4,2 a teda vplyv odberu vzorky nie je významný.
- Hodnota F_2 získaná porovnaním odhadu analytického rozptylu + rozptylu súvisiaceho s dopravou (Tabuľka 3) s odhadom analytického rozptylu (Tabuľka 1) sa porovnala s tabuľkovou hodnotou F (pre šesť stupňov voľnosti a pri úrovni pravdepodobnosti 95% = 4,2). Z porovnania vyplynulo, že hodnota F_2 je menšia ako tabuľková hodnota, teda vplyv dopravy nie je významný.



Ďakujem za pozornosť !!!