

Vyhodnocení nejistot měření ve zkoušení způsobilosti a způsob jejich stanovení

Alena Nižnanská^{a)}, Alena Čapková^{b)},
Jana Kabátová^{c)}, Richard Burda^{c)},

^{a)}CSlab spol. s r.o., cslab@cslab.cz

^{b)} HYDRAC, ^{c)} Pražské vodovody a kanalizace, a.s.

Zkoušení způsobilosti



- vyhodnocení výkonnosti účastníka vůči předem stanoveným kritériím pomocí mezilaboratorního porovnání
- *(ČSN EN/ISO 17043 Posuzování shody – Všeobecné požadavky na zkoušení způsobilosti)*
- *jedno z důležitých opatření k řízení kvality*



vydává

v souladu s § 16 zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky, ve znění pozdějších předpisů

OSVĚDČENÍ O AKREDITACI

č. 479 / 2013

CSlab spol. s r.o.
se sídlem Bavorská 856/14, 155 00 Praha 5 - Stodůlky, IČ 27112969

pro poskytovatele zkoušení způsobilosti č. 7003
CSlab spol. s r.o.

Rozsah oddělené akreditace:

Programy zkoušení způsobilosti v oblasti fyzikálně-chemických a chemických zkoušek vod, ovzduší, zemín, sedimentů, kalů, odpadů, mikrobiologických a biologických zkoušek vod, ekotoxikologických testů, vzorkování vod, kalů, sedimentů, odpadů a senzorické analýzy vod vymezené přílohou tohoto osvědčení.

Toto osvědčení je základem o udělení akreditace na základě posouzení splnění akreditačních požadavků podle

ČSN EN ISO/IEC 17043:2010

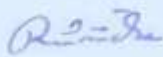
hodnoty provozní shody je při své činnosti oprávněn odkazovat se na toto osvědčení v rozsahu oddělené akreditace po dobu její platnosti, pokud nebude akreditace pozastavena, a je povinen plnit stanovené akreditační požadavky v rozsahu a přístrojové vybavení vztahující se k činnosti akreditovaného subjektu provozování shody.

Udělení akreditace je platné do **21.08.2018**.

Užítelnost tohoto osvědčení o akreditaci nastává dnem jeho doručení subjektu provozování shody.

V Praze dne 21.08.2013




Ing. Jiří Růžička, MSc.
ředitel
Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.



Vzorkování:

7 programů – odpadní voda, kaly,
pitná voda, sensorika, povrchová
voda,
sedimenty, odpady

Zkoušení způsobilosti:

10 programů – ovzduší, zeminy,
sedimenty,
kaly, odpady, pitná, povrchová a
odpadní
voda

Zkoušení způsobilosti – další cíle

- Identifikovat problémy měření
- Porovnávání metod nebo postupů
- Porovnávání schopnosti obsluhy
- Zlepšování výkonnosti
- Vzdělávání pracovníků
- Výměna informací s poskytovatelem PT
- Budování důvěry v personál, management, externí uživatelé laboratorních služeb
- Verifikace výkonnosti metody
- Použití položek PT v interním řízení kvality
- **Nejistota měření**

Nejistota

- Nejistota je definovaná jako nezáporný parametr charakterizující rozptýlení hodnot veličiny přiřazených k měřené veličině na základě použité informace.

(ČSN EN/ISO 17043 Posuzování shody – Všeobecné požadavky na zkoušení způsobilosti)

PT/CHA/4/2015 (PT31)

základní chemický rozbor



- nejistota měření
- způsoby jejího stanovení i podle norem
- reálné hodnoty, které účastníci (laboratoře) uváděli v protokolech

Ukazatele

- Subdodavatel - Pražské vodovody a kanalizace, a.s.
- konduktivitu, KNK-4,5, dusičnany, chloridy, sírany, draslík, hořčík, sodík, vápník
- pH, BSK-5, CHSK-Mn, CHSK-Cr, amonné ionty, dusitany, fosforečnany, celkový dusík, organický dusík, celkový fosfor, fluoridy, Mn, Fe, B, Al, celkové kyanidy, fenoly, $A_{254\text{nm}}$, HL, aniontové tenzidy, TOC, RL, NL, barva, zákal, bromičnany, chlorečnany, chloritany, ZNK-8,3



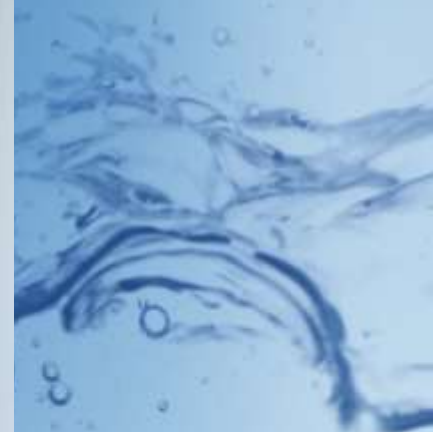
Pražské vodovody
a kanalizace

VEOLIA

840 111 112

www.pvk.cz

Slab[®]



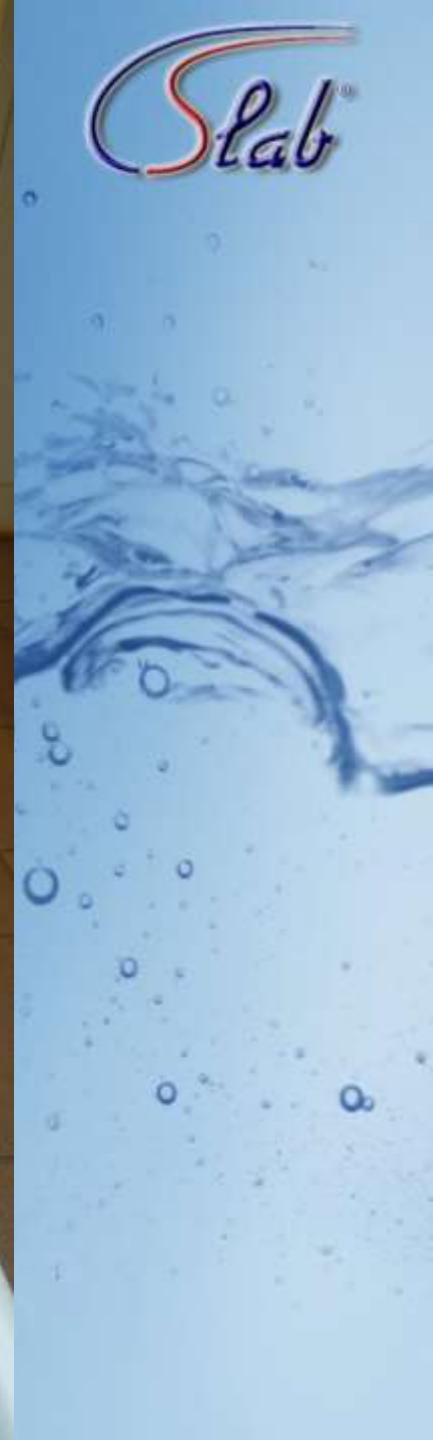
Slab[®]







Slab[®]





Slab®



Slab[®]



Vodarenska biologije 2016



Slab[®]





199

200

205

114



Slab[®]





CSlab spol. s r.o.
Bavorská 856/14
155 00 Praha 5

<http://www.cslab.cz>
E-mail: cslab@cslab.cz



Protokol PT/CHA/4/2015 (PT31)

Název laboratoře:

Adresa laboratoře:

Registrační číslo:

Datum zahájení PT:

Kód laboratoře:

Datum převzetí vzorků:

Ozn. vzorků v knize příjmů:

Ukazatel	Jednotka	Zaokrouh.	Výsledek	Rozšířená nejistota v %	Rozšířená nejistota	Kód metody	Kód nejistoty
Konduktivita	mS/m	0,1					
KNK-4,5	mmol/l	0,01					
Dusičnany	mg/l	0,1					
Chloridy	mg/l	0,1					
Sírany	mg/l	0,1					
Draslík	mg/l	0,1					
Hořčík	mg/l	0,1					

CHSK-Cr	ČSN 83 0530/29	Makrometoda	1
	TNV 75 7520 (zrušena)	Semimikrometoda	2a
	TNV 75 7520 (zrušena)	Makro metoda	2b
	ČSN ISO 15705	Metoda ve zkumavkách	2c
	ČSN ISO 6060 včetně změny Z1	Titrační metoda	2d
	Semimikrometoda jinak		2e
	TNI 75 7521	Metoda ve zkumavkách	2f
	Komerční analytické soupravy	ČSN ISO 17381 - Jakost vod - Výběr a použití metod s přímo použitelnými komerčními analytickými soupravami pro analýzu vod	4
	Jiná		100

Volba způsobu stanovení nejistot

- A. Vyhodnocení nejistoty kvantifikováním jednotlivých složek – Zákon šíření nejistoty (GUM)
- B. Odhad nejistoty s využitím údajů z validace (opakovaných měření, validace metody, z regulačních diagramů)
- C. Používání údajů ze zkoušení způsobilosti
- D. Odborný odhad
- E. Jiný.

Vyhodnocení výkonnosti

- - Z-skóre

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

- - E_n číslo

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}}$$

- Z-skóre byla 95 % a podle E_n čísla 86 %
- U_{lab} 12,7 %

Ukazatel/jednotka		Laboratoře celkem	Laboratoře nejistota	Průměr	Vztažná hodnota	Průměr U_{lab}	Průměr U_{lab} v %	Minim. U_{lab}	Minim. U_{lab} v %	Maxim. U_{lab}	Maxim. U_{lab} v %
Konduktivita	[mS/m]	115	104	43,5	43,6	2,4	5,5	0,4	0,9	10,9	25,1
KNK-4,5	[mmol/l]	111	101	2,64	2,64	0,21	8,0	0,05	1,9	0,54	20,5
Dusičnany	[mg/l]	117	109	12,4	12,4	1,3	10,5	0,2	1,6	2,8	22,6
Chloridy	[mg/l]	113	107	22,9	22,9	2	8,7	0,5	2,2	5,5	24,0
Sířany	[mg/l]	111	103	46,3	46,2	5	10,8	0,9	1,9	13,8	29,8
Draslík	[mg/l]	51	49	2,8	2,8	0,4	14,3	0,1	3,6	0,7	25,0
Hořčík	[mg/l]	94	86	5,9	5,9	0,6	10,2	0,2	3,4	1,4	23,7
Sodík	[mg/l]	53	50	11,9	11,9	1,4	11,8	0,4	3,4	2,5	21,0
Vápník	[mg/l]	95	88	66,8	66,6	6,2	9,3	1,3	1,9	13,7	20,5

Počet všech výsledků	2903	%
Počet výsledků dodaných s rozšířenou nejistotou	2663	91,7
Počet výsledků dodaných i se způsobem jejího stanovení	1722	59,3
Určení nejistot		
A. GUM	128	7,4
B. Validace	1448	84,1
C. Používání údajů ze zkoušení způsobilosti	27	1,6
D. Odborný odhad	119	6,9
E. Jiný	0	0

Ukazatel		A			B			C			D		
Metoda		Počet	N %	Min - max	Počet	N %	Min-max	Počet	N %	Min-max	Počet	N %	Min - max
Vápník													
ČSN 83 0520/5, ČSN 83 0530/16	Titrace Chelatonem III	-	-	-	-	-	-	2	12,5	10,0 - 15,0	-		
ČSN ISO 6058	Odměrná analýza s EDTA	1	5,0	-	30	8,2	2,0 - 20,0	-	-	-	4	9,3	5,0 - 12,0
ČSN ISO 7980	Stanovení Ca a Mg – AAS	1	15,0	-	7	10,2	5,0 - 15,0	-	-	-	-	-	-
ČSN EN ISO 14 911	Chromatografie iontů	-	-	-	1	5,0	-	-	-	-	-	-	-
ČSN ISO 11 885	ICP AES	2	8,1	6,0 - 10,3	5	7,8	5,0 - 10,0	-	-	-	-	-	-
ČSN EN ISO 17294-2	ICP-MS	-	-	-	4	15,5	10,0 - 20,0	-	-	-	-	-	-

pH	A			B			C			D		
	Počet	N	Min - max	Počet	N	Min - max	Počet	N	Min - max	Počet	N %	Min - max
ČSN 83 0520/9, ČSN 83 0530/4	-	-	-	2	0,2	0,1 – 0,2	-	-	-	-	-	-
ČSN ISO 10 523	5	0,14	0,006 - 0,2	56	0,16	0,05 - 0,7	1	1,1	-	8	0,19	0,1 - 0,5

pH	-	0,1	6,9		0,7	2	B
----	---	-----	-----	--	-----	---	---

pH	-	0,1	6,8	2	0,136	2	B
----	---	-----	-----	---	-------	---	---

Numerické vyjadřování výsledků analýz

výsledky se mají uvádět tak, aby byly v souladu s uváděnou nejistotou
nejistoty na 2 platná čísla

Doporučení

- Extrémy - tam je co zlepšovat
- Obvykle se publikuje snaha zlepšovat odhad nejistoty jejím snižováním.
- Zájmem rutinních laboratoří však není používat analytickou metodu s co nejmenší nejistotou.
- Jde o to používat metodu ekonomicky efektivně a s přijatelnou nejistotou.

Závěr

- Zjištěné maximální hodnoty U_{lab} se zdají být reálným odhadem a požadavkům na přijatelnou nejistotu vcelku odpovídají.
- **Nejistota ukazatelů významných pro monitoring povrchových vod U_{lab} nepřekračuje 50 % (Commission Directive 2009/90/EC) – na koncentrační úrovni relevantní normy kvality.**
- U_{lab} ukazatelů významných pro kontrolu kvality pitné vody vesměs nepřekračuje 28 % (vypočteno z požadavků na pravdivost 10 % a preciznost 10 % uvedených ve vyhlášce, která stanovuje hyg. požadavky na pitnou vodu).

- Zjištěné minimální hodnoty U_{lab} se naopak jeví (zejména v případech, kdy U_{lab} nedosahuje ani 2 %) jako nereálné a signalizují, že nebyly vzaty v úvahu všechny zdroje nejistoty.
- V těchto případech se zdá, že reálnějším odhadem je postup A, kde se takto extrémně nízké hodnoty U_{lab} nevyskytují.
- Producentům extrémně nízkých hodnot U_{lab} by bylo vhodné poradit jak odhad U_{lab} zlepšit. Např. aby se orientovali podle výsledků MPZ uvedených v přílohách používaných analytických norem, protože postup A je pro ně zřejmě příliš pracný.
- Využití výsledků MPZ k odhadu U_{lab} je způsob jednoduchý – málo laboratoří

Závěr

- Pro rozsáhlost údajů jsou všechny hodnoty uvedeny na webu www.cslab.cz
- **PT/CHA/4/2015 - Vyhodnocení nejistot podle metod**
- **Směrnice komise (EU) 2015/1787 ze dne 6. října 2015 – L260**
- **Rozšíření činnosti – bilaterální porovnávání – MPA 30-03-15**



Děkuji za pozornost
Alena Nižnanská
CSlab spol. s r.o.
niznanska@cslab.cz
www.cslab.cz