

Zpráva o realizaci a výsledcích opatření na zabezpečení kvality v roce 2009



Účastníci společného odběru vzorků ve dnech 31. 8. - 1. 9. 2009 v Magdeburku



Zpracovatelé:

Dr. Karla Ludwig-Baxter, Ústav hygieny a životního prostředí (HU) Hamburk

Dr. Birgitt Schumacher, Ústav hygieny a životního prostředí (HU) Hamburk

Dr. Angelika Meinek, Zemský podnik povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW)

Dr. Schillings, Zemský podnik povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW)

Úvod

V zájmu splnění požadavků Rámcové směrnice o vodách (RSV) na monitorování povrchových vod byl v povodí Labe sestaven mezinárodní program měření, který se každý rok aktualizuje.

Předpokladem pro hodnocení dat v povodí Labe je, aby měly výsledky získané v příslušných laboratořích dobrou kvalitu a byly porovnatelné. V srpnu 2009 vstoupila v rámci EU v platnost směrnice Komise 2009/90/ES ze dne 31. července 2009, kterou se podle směrnice 2000/60/ES stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod. Tato směrnice upravuje požadavky na laboratoře, pověřené sledováním a stanovuje minimální pracovní kritéria. Zemské laboratoře musí prokázat svou způsobilost pro ukazatele v těch koncentračních úrovních, které jsou pro programy měření reprezentativní.

Opatření na zabezpečení kvality výsledků provádějí laboratoře v rámci MKOL od počátku měření. To se doposud týkalo:

- mezilaboratorních stanovení v hraničním profilu Hřensko/Schmilka v laboratořích příslušných pro tyto měrné profily, která byla později v jednotlivých případech rozšířena jako mezilaboratorní porovnávání na další laboratoře
- účast na okružních rozborech pořádaných LAWA a ASLAB

Nabízené okružní rozbory však nepokrývaly relevantní ukazatele a příslušné koncentrační úrovně vyskytující se na Labi. Proto se začaly častěji provádět porovnávací stanovení mezi laboratořemi na Labi na reálných vzorcích vody, sedimentovatelných plavenin nebo sedimentů z Labe, zejména pro skupiny ukazatelů vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků a organických sloučenin cínu.

V roce 2009 byly v rámci těchto aktivit uspořádány dvě akce na zabezpečení kvality výsledků, které jsou následovně vyhodnoceny.

1. Porovnávací stanovení vzorku sedimentu z Labe

Všeobecné informace o realizaci akce

Toto mezilaboratorní stanovení uspořádal Spolkový ústav hydrologický (BfG) v Koblenzi spolu se Zemským podnikem povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW) a Ústavem hygieny a životního prostředí (HU) v Hamburku. Analyzovány byly skupiny ukazatelů vysokovroucí halogenované uhlovodíky a pentachlorbenzen, PBDE, PAU, těžké kovy a další chemické prvky.

Pro porovnávací stanovení byly k dispozici 2 vzorky: (1) sediment z Labe a (2) standardní roztok pro stanovení vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků. Sedimenty z Labe byly odebrány v profilu Hitzacker dne 25. 6. 2009 v rámci mapování toku Labe z měřicí lodi BfG. Celkový vzorek, skládající se z několika dílčích vzorků odebraných drapákem, byl smíšen přímo v místě a očištěn od hrubého materiálu. V laboratoři byl celkový vzorek lyofilizován, proset (< 2 mm), semlet, automatickým dělicím zařízením rozdělen do příslušných nádob a rozeslán laboratořím.

Jako analytické metody byly povoleny všechny postupy, které účastníci používají v rámci svých monitorovacích programů. Každá zúčastněná laboratoř provedla souběžně dvě na sobě nezávislá stanovení. Pro vyhodnocení byly předány jednotlivé výsledky.

Kromě toho účastníci uvedli, jak postupovali při předúpravě vzorků a jaké metody použili pro stanovení.



Výsledky vyhodnotil HU Hamburk. Jako metoda vyhodnocení byla použita metoda Q (robustní statistika) a pro stanovení celkového průměru metoda Hampel-Schätzer. Pro výpočty byl využit vyhodnocovací speciální program pro okružní analýzy „PROLAB“. Pro hodnocení účastníků bylo použito bodování podle systému Z_u -Scores.

Této akce se zúčastnilo 19 laboratoří, z toho 3 z České republiky.

Vyhodnocení výsledků

- Chemické prvky z Mezinárodního programu měření Labe 2010

To se týká: Hg, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd, Ni, Pb, Cr, As, V, Co, U

Výsledky vykazují dobrou reprodukovatelnost. Relativní směrodatná odchylka (VR) se pohybuje v rozmezí 5 až 20 %. U mokrých chemických metod nelze u většiny chemických prvků zjistit žádnou závislost na mineralizaci nebo analytických postupech. Rentgen-fluorescenční analýza (metoda XRF) poskytuje často vyšší výsledné hodnoty než mokré chemické metody.

- Chemické prvky z mimořádného programu měření

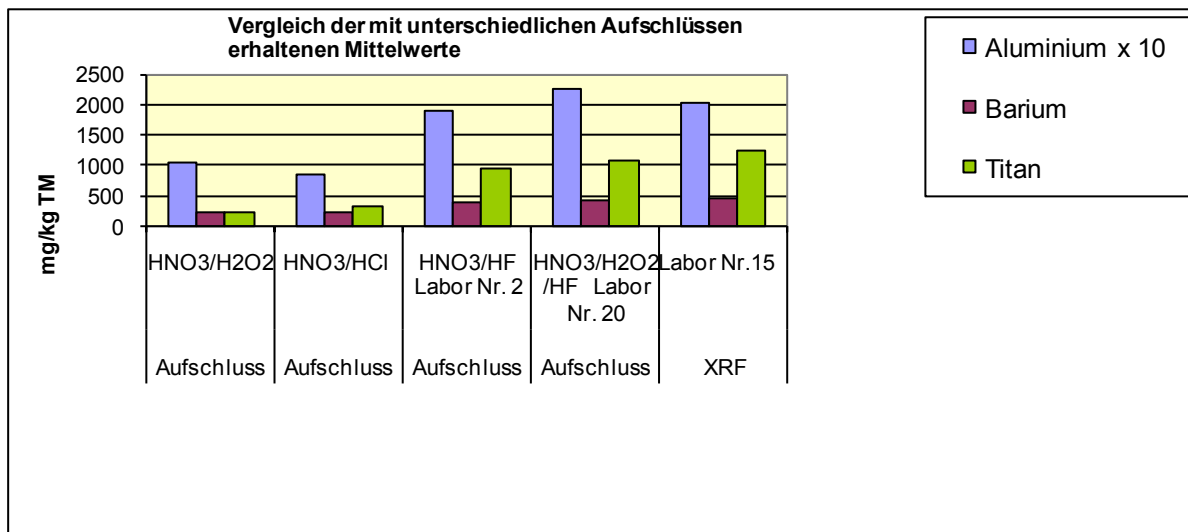
Minimální vliv při úpravě vzorků nebo chemické analýze se projevuje u těchto chemických prvků: Be, B, Mo, P, Se, Ag, Tl, Sn.

V ukazatelích bór a cín byly zaznamenány odlehlé výsledky, které jsou pravděpodobně způsobeny chybou ve výpočtu. Tyto odlehlé výsledky nebyly při vyhodnocení zohledněny.

Fosfor s vysokým obsahem 1 922 mg/kg se dá stanovit velmi dobře (VR 7,3 %). U ostatních chemických prvků se relativní směrodatné odchylky pohybují v rozmezí 14 % až 33 %. Vzhledem k nízkým koncentracím těchto chemických prvků to lze považovat za uspokojivý výsledek.

Závislost výsledků na použitém rozkladu nebyla zjištěna. Vzhledem k malému počtu účastníků, a tudíž i malému množství získaných dat není však u řady chemických prvků možné jednoznačné hodnocení.

Výrazný vliv v závislosti na způsobu rozkladu se projevuje u těchto chemických prvků: Al, Ba, Ti.



Na uvedeném grafu je jednoznačně patrné, že při stanovení hliníku, barya a titanu mokrou chemickou metodou bylo při použití rozkladu kyselinou fluorovodíkovou dosaženo výrazně vyšších výsledků.

Pro realizaci národního a mezinárodního programu měření Labe je tudíž důležité, aby labské laboratoře dodržovaly dohodnutou úpravu vzorků.

- Vysokovroucí halogenované uhlovodíky

Jak bylo patrné již z předchozího mezilaboratorního stanovení, je analytika vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků v sedimentu i nadále spojena s většími problémy. U chlorbenzenů se relativní směrodatné odchylky pohybují v rozmezí 29 % až 75 %. Sloučeniny HCH se ve vzorku vyskytují pouze v koncentracích v nižším rozsahu $\mu\text{g}/\text{kg}$. Tyto koncentrace nedokáže řada laboratoří stanovit. Výsledky laboratoří s výsledky nad mezí stanovitelnosti vykazují vysokou relativní směrodatnou odchylku v rozsahu od 45 % do 115 %.

Naproti tomu byly ve skupině DDT zjištěny vyšší koncentrace, relativní směrodatná odchylka se pohybuje pouze v rozmezí 18 % až 33 %. Výjimkou je p,p-DDD s relativní směrodatnou odchylkou 55 %.

Skupina PCB naproti tomu skýtá jednotný obraz. U koncentrací v nižším rozsahu $\mu\text{g}/\text{kg}$ dosahují relativní směrodatné odchylky kolem 30 %.

Nastavené hodnoty standardních roztoků vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků se pohybují od 50 do 150 $\mu\text{g}/\text{l}$. Tyto nastavené hodnoty byly v průměru opět nalezeny.

Několik laboratoří se svými hodnotami dostalo mimo daný rozsah tolerance. Tyto laboratoře by měly svou analytiku podrobit sebekritickému přezkoumání.

- PAU

Výsledky většiny sloučenin PAU vykazují uspokojivou relativní směrodatnou odchylku v rozsahu od 11 % do 39 %. Výjimku představují dibenzo(a,h)anthracen (DBA - 60,5 %) a indeno(1,2,3-c,d)pyren (49,7 %). Vysoká směrodatná odchylka u DBA je pravděpodobně způsobena nízkou koncentrací sloučenin ve vzorku.

Z informací o analytických postupech lze odvodit, že metoda HPLC-DAD poskytuje zřejmě nižší hodnoty než metoda GC-MS (mírná tendence).

- PBDE

Stanovení sloučenin PBDE se zúčastnilo pouze 8 laboratoří. Koncentrace jednotlivých sloučenin ve sledovaném vzorku sedimentů jsou však tak nízké, že pro řadu laboratoří byly pod mezí stanovitelnosti. Pro ukazatel PBDE 28 a PBDE 154 je k dispozici pouze jeden výsledek nad mezí stanovitelnosti. Výsledky dalších sloučenin PBDE vykazují vysoký rozptyl hodnot.

Závěr:

Chemické prvky stanovují labské laboratoře s dobrou reprodukovatelností. U jednotlivých prvků má významný vliv výběr rozkladu. V rámci Mezinárodního programu měření Labe bylo dohodnuto, že rozklad se bude provádět na směsi HNO_3/HCl nebo $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Při zařazení dalších chemických prvků do Mezinárodního programu měření Labe se musí laboratoře této dohody držet nebo v případě minimálních nálezů musí být rozklad dohodnut zvlášť.

U skupin organických látek působí analytika podle očekávání větší problémy. Příčinou jsou do jisté míry nízké koncentrace. Výkonnost analytické techniky zde naráží na své hranice a pro některé laboratoře to znamená zakoupit nové drahé speciální analytické přístroje.

Pro skupinu HCH a PBDE bude nutno provádět další opatření na zabezpečení kvality výsledků.

2. Terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe

Všeobecné informace o realizaci akce

Labské laboratoře zorganizovaly poprvé terénní experiment společného odběru vzorků vody. Odběr měl za cíl zjistit nejistoty měření při rozboru skupin ukazatelů relevantních pro Labe, včetně pracovních kroků (samotného odběru vzorků, terénního měření, úpravy vzorku v terénu a přepravy vzorků).

Bylo dohodnuto, že bude využita technika a metody, které se používají i jinak při realizaci Mezinárodního programu měření Labe.

Pořadatelem terénního experimentu, který se uskutečnil ve dnech 31. 8. – 1. 9. 2009 v Magdeburku, byl Zemský podnik povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW). První den se konalo kolokvium, kde byly podány informace o dosavadních opatřeních zabezpečení kvality výsledků. Kromě toho byla na dvoře LHW vystavena odběrová vozidla účastníků s odběrovou technikou. To umožnilo výměnu zkušeností k této problematice.

Vzorky byly odebrány 1. 9. 2009 z mostu Sternbrücke v Magdeburku. Za tímto účelem byla odběrovým týmům přidělena místa nad středem toku na základě příslušného kódu laboratoře. Tím byla dána možnost identifikovat případné trendy v příčném profilu Labe, a učinit tak závěry k homogenitě vzorkovaného vodního útvaru.

Odběru vzorků se zúčastnilo 12 laboratoří, z toho 5 z České republiky. Další laboratoř obdržela vzorky od jednoho z účastníků a provedla dohodnuté laboratorní analýzy.

Analyzovány byly skupiny ukazatelů v terénu, sumární ukazatele, vysokovroucí halogenované uhlovodíky, PAU, léčiva a komplexotvorné látky, chemické prvky celkové a rozpuštěné.

Kromě toho obdrželi účastníci ještě pro porovnávací stanovení homogenizovaný vzorek, ve kterém měli zároveň stanovit koncentraci TOC a celkový obsah chemických prvků.

Jednotlivé výsledky jsou uvedeny v příloze k tomuto dokumentu.

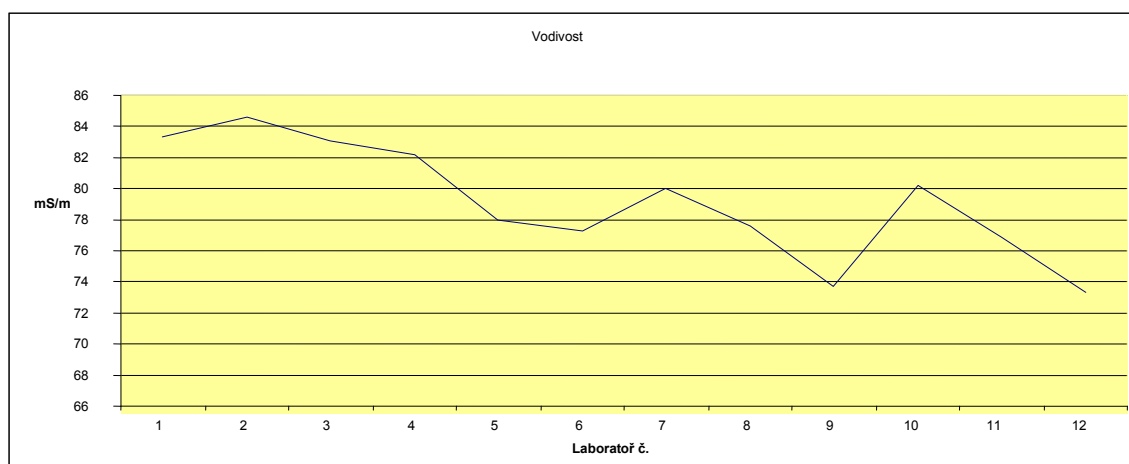
Primární hodnoty byly předány LHW do konce října, který je sestavil do souhrnného přehledu. Tento souhrnný přehled byl zaslán účastníkům ke kontrole. Opravy prováděli účastníci jen v ojedinělých případech.

Celkem bylo stanoveno 1113 dat, které byly podrobeny statistickému hodnocení. Podíl odlehklých výsledků činil pouze 2,5 %. Po vyloučení odlehklých výsledků byla ze všech ukazatelů (předpokladem byly minimálně 4 samostatné hodnoty) vypočtena průměrná hodnota a relativní směrodatná odchylka (RSD).

Vyhodnocení výsledků

- Odběr vzorků a homogenita vzorků z příčného profilu Labe

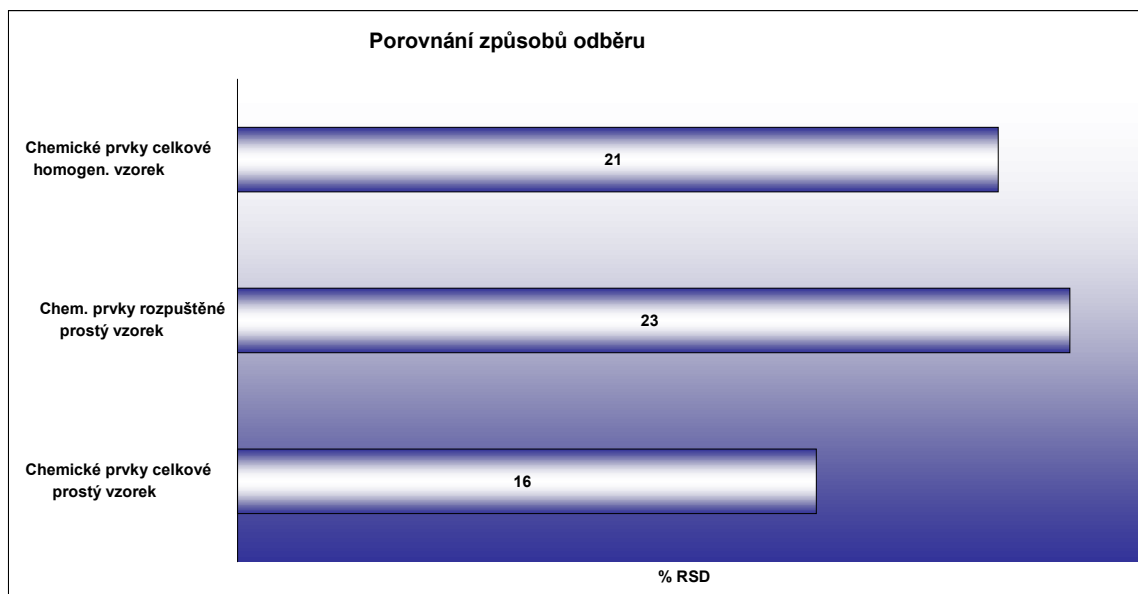
Až na vodivost - způsobenou koncentracemi solí ze Sály - nebyl u žádného dalšího ukazatele zjištěn trend v příčném profilu Labe. To dokládá, že poloha při odběru vzorků nemá žádný prokazatelný vliv na výsledky analýz vybraných ukazatelů.



Obr. 1: Znázornění trendu při měření vodivosti, laboratoř 1 levá mez a laboratoř 12 pravá mez rozsahu odběru vzorků

Za účelem doložení kvality odběru vzorků odebíral LHW souběžně se vzorky odběrových týmů po celou dobu vzorek, který byl homogenizován. Tento vzorek byl poskytnut laboratorům, které u tohoto vzorku provedly také stanovení TOC a celkového obsahu chemických prvků.

Rozdíly mezi výsledky homogenizovaného vzorku a vzorků, které si laboratoře odebíraly samostatně, jsou v těchto ukazatelích minimální, takže vliv odběru vzorků na nejistotu stanovení je v tomto případě zanedbatelná.



Obr. 2: Porovnání relativních směrodatných odchylek v závislosti na způsobu odběru vzorků

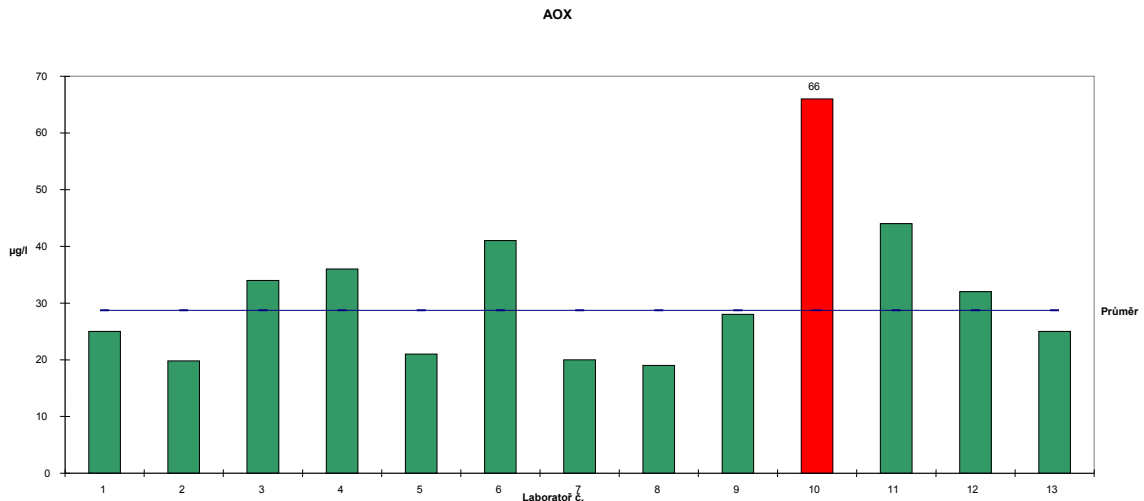
- Terénní ukazatele a sumární ukazatele

RSD u terénních ukazatelů se pohybuje od 2,1 do 6,4 %. Tato nepatrná odchylka dokládá, že využití terénních přístrojů včetně jejich kalibrace je zatíženo minimální chybou.

V ukazateli TOC dosahuje RSD ve vzorcích odebraných laboratořemi 9,4 % a v homogenizovaném vzorku 11 %, tudíž ji lze označit za „dobrou“. Tento ukazatel není zatížen významnou nejistotou ve stanovení nejen u způsobu odběru vzorku, ale ani v analytice.

U nerozpuštěných látek činí RSD 15 %. To je pro tento ukazatel dobrý výsledek, jelikož u tohoto ukazatele představuje odběr vzorků, výběr filtračního materiálu a vysoký podíl náročného manuálního zpracování v laboratoři případný zdroj chyb. Při příštím mezilaboratorním stanovení by měl být do vyhodnocení zahrnut také filtrační materiál, aby tak bylo možno posoudit jeho vliv.

RSD pro ukazatel AOX je neočekávaně vysoká. Na základě výsledků okružních analýz se s takovým rozptylem nepočítalo. Také zde bude třeba při příštím mezilaboratorním stanovení zároveň podchytil způsob úpravy vzorků a analytickou techniku, aby bylo možno dojít k určitým závěrům.



Obr. 3: Výsledky stanovení AOX

- Vysokovroucí halogenované uhlovodíky

U vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků byly všechny výsledky až na několik ojedinělých nálezů u HCB a α -HCH pod mezí stanovitelnosti. Statistické vyhodnocení proto nemohlo být provedeno.

Výsledky sledování dokládají v porovnání s NEK podle dceřiné směrnice, že tato skupina látek není ve vodné fázi Labe relevantní. Až na ojedinělé případy jsou meze stanovitelnosti jednotlivých laboratoří shodné nebo < NEK, takže ve vodné fázi nejsou po analytické stránce žádné deficity.

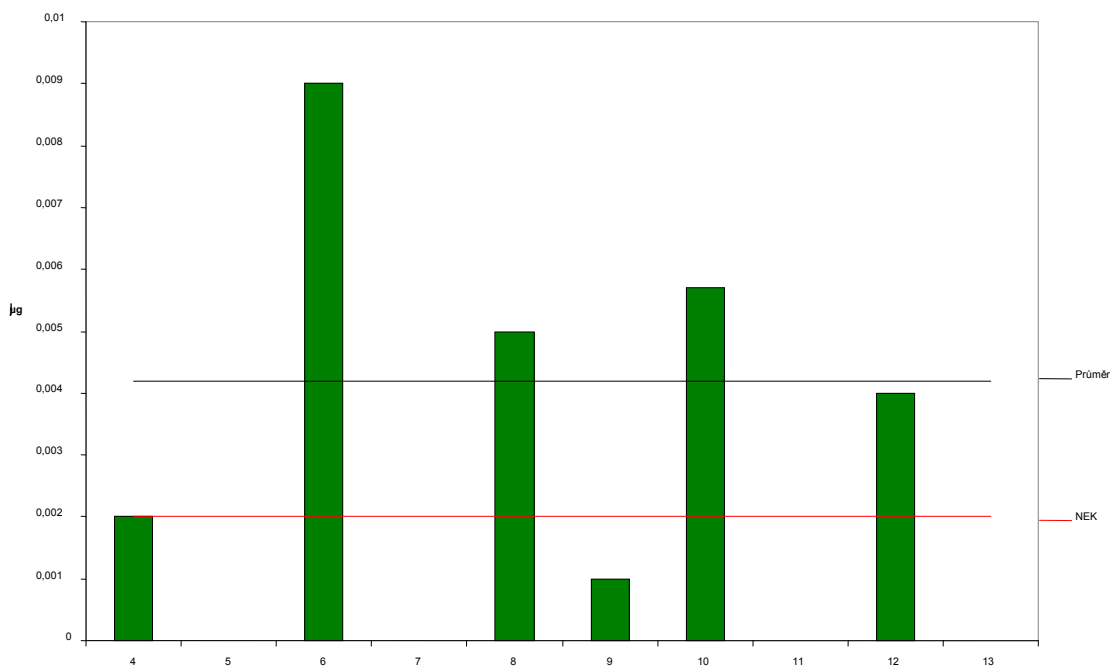
- PAU

U PAU dosahovala průměrná RSD 46 % s maximem 64 %. V porovnání s tímto výsledkem byla průměrná RSD při 2. evropském terénním experimentu JRC na Dunaji v roce 2008 (CMA 2) 113 %. Výsledky terénního experimentu na Labi lze tedy považovat za dobré.

Porovnání s NEK ukazuje, že průměrné hodnoty ukazatelů benzo(g,h,i)perylen a indeno(1,2,3-c,d)pyren překračují NEK přibližně dvojnásobně. Ve 3 laboratořích jsou meze stanovitelnosti (MS) nad hodnotou NEK. Jak je známo i z jiných zdrojů, u obou uvedených ukazatelů jsou problémy s dosažením MS < 30 % NEK.

Očekává se, že další informace k této problematice budou uvedeny v aktualizovaných dokumentech MKOL. Pro lepší vyhodnocení požadavků směrnice 2009/90/ES bylo přijato usnesení, že tabulka s mezemi stanovitelnosti bude rozšířena o hodnoty NEK.

Indeno(1,2,3-c,d)pyren



Obr. 4: Výsledky stanovení indeno(1,2,3-c,d)pyrenu v porovnání s NEK

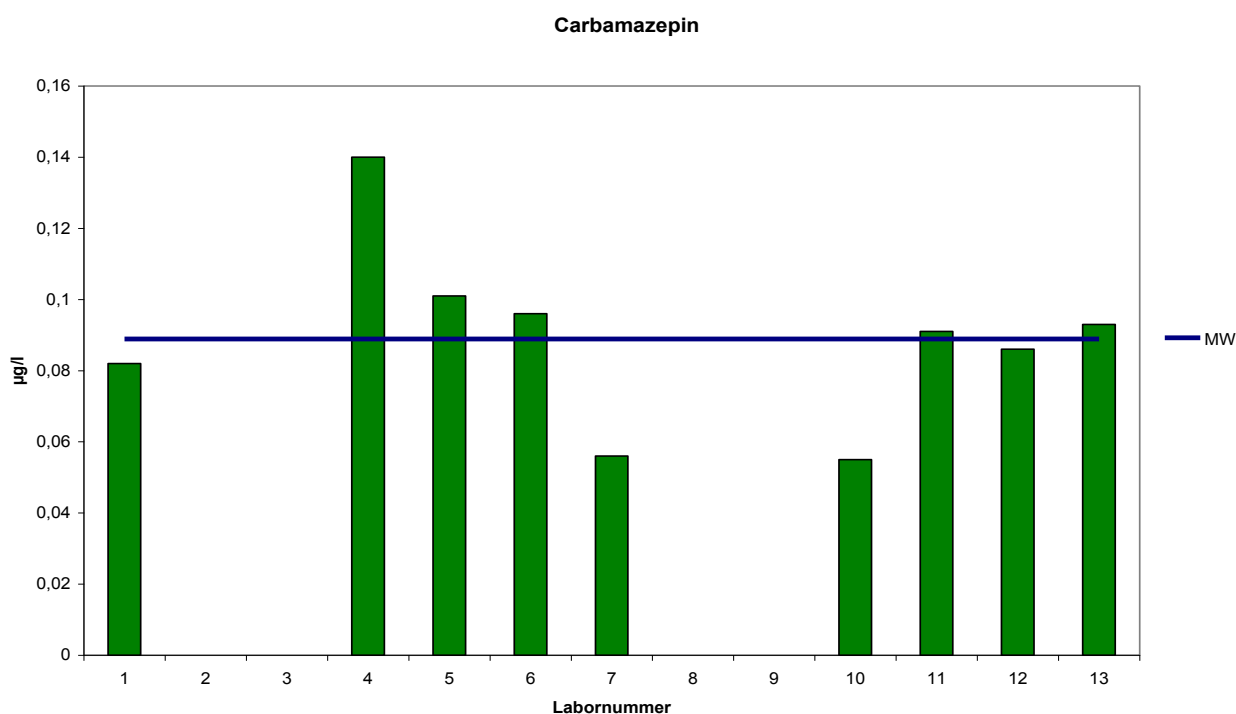
- Léčiva

Na stanovení léčiv se ze 13 účastníků podílelo 9 laboratoří. Ve všech 9 laboratořích byly provedeny analýzy ibuprofenu, diclofenacu a carbamazepinu.

Ibuprofen zjistila jen jedna laboratoř v koncentraci 0,012 µg/l. V ukazateli diclofenac byly zjištěny 4 pozitivní nálezy s průměrem 0,022 µg/l a RSD 40 %, u carbamazepinu bylo 9 pozitivních nálezů s průměrem 0,089 µg/l a RSD 28 %.

Analytiku léčiv iopamidol (5 laboratoří), iopromid (3 laboratoře) a sulfamethoxazol (4 laboratoře) bylo v uvedeném období schopno provádět jen několik málo laboratoří. V ukazateli iopamidol byly zjištěny 3 koncentrace od 0,1 do 0,23 µg/l. V ukazateli iopromid jsou k dispozici pouze 2 hodnoty (0,055 a 0,063 µg/l). Pro ukazatel sulfamethoxazol bylo možno provést opět statistické vyhodnocení. Průměr dosahuje 0,036 µg/l s RSD 39 %.

Odhaduje se, že při zavedení analytiky léčiv se budou projevovat ještě určité deficity, ale že v případě dobře stanovitelných nálezů bude rozkolísanost hodnot v přijatelném rozsahu.



Obr. 5: Výsledky stanovení carbamazepinu

- EDTA/NTA

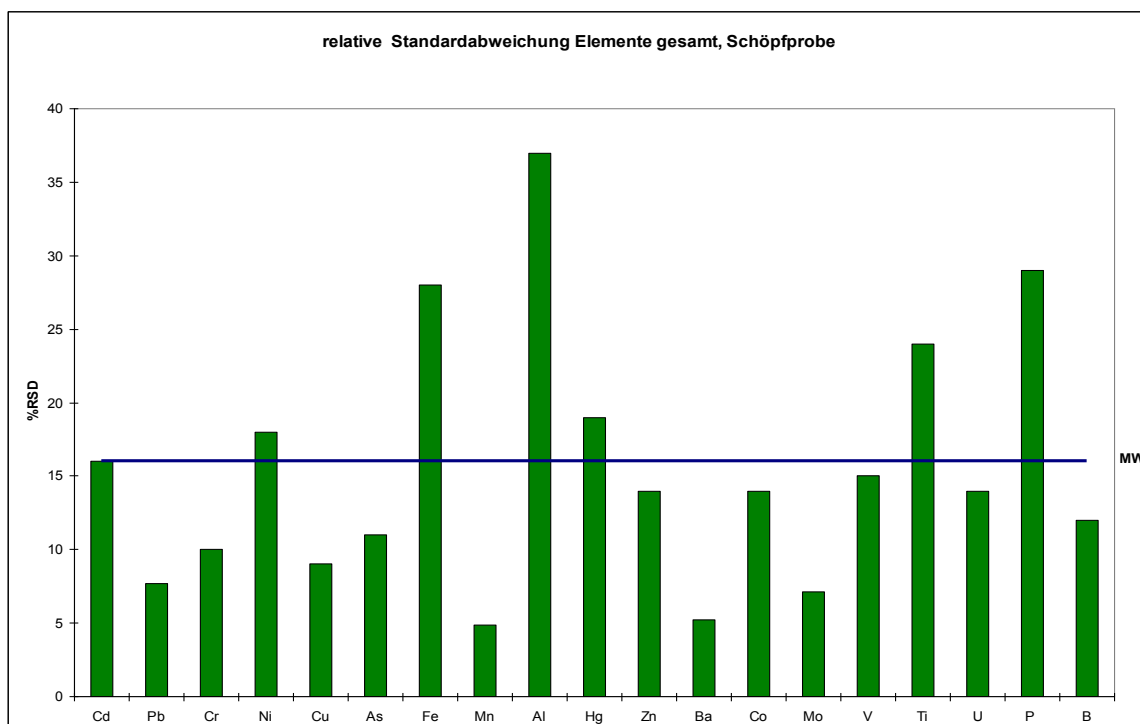
Oba ukazatele byly analyzovány úspěšně se směrodatnou odchylkou u EDTA 23 % a u NTA 44 %, přičemž u NTA bylo na základě nižších koncentrací zjištěno pouze 6 reálných hodnot.

- Chemické prvky

Pro stanovení celkového obsahu chemických prvků bylo v rámci laboratoří MKOL odsouhlasen jednotný postup při předúpravě vzorků. Vzorek se pouze okyseluje a stanovení se pak provádí nejdříve po 24 hodinách.

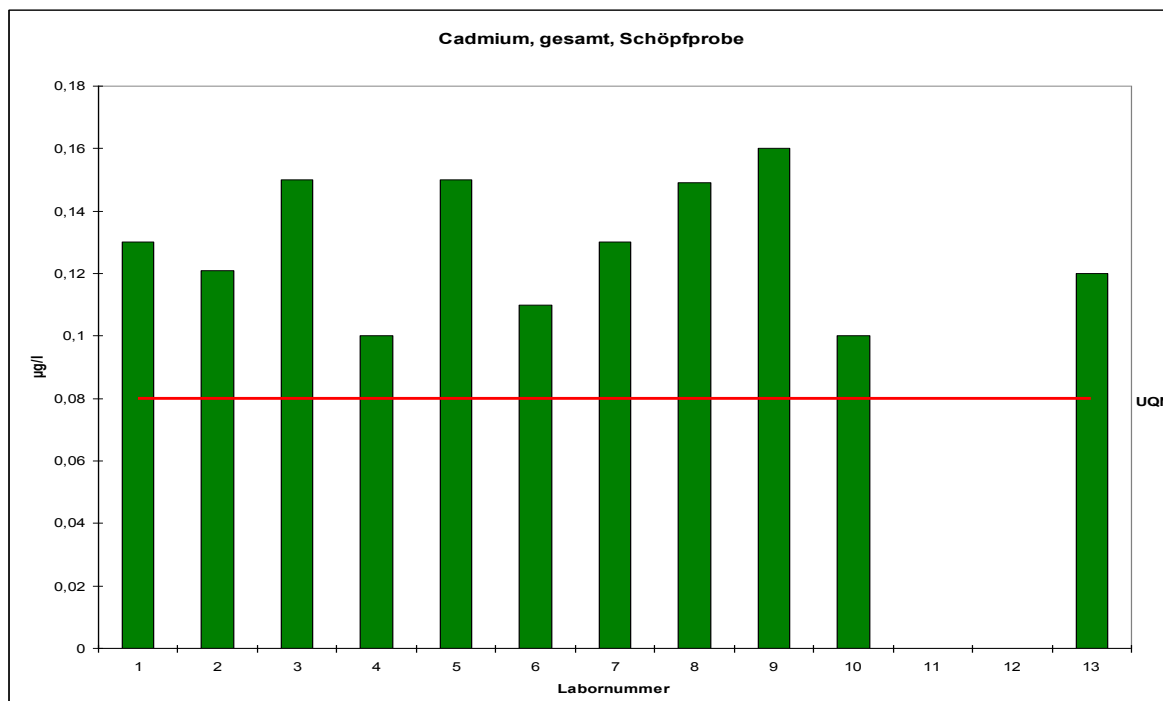
Jedna laboratoř se v rámci terénního experimentu od této dohody odchýlila. Byla provedena mineralizace celkového vzorku. Příslušné hodnoty nebyly do statistického hodnocení zahrnuty. Vyšší odchylky jsou patrné u chemických prvků Fe, Al a Ti.

Pro celkový obsah všech chemických prvků byla zjištěna průměrná RSD ve výši 19 %. Rozsah kolísání se pohybuje od 4,9 % (Mn) do 38 % (Al) a lze ho hodnotit jako dobrý.



Obr. 6: Rozsah kolísání při stanovení celkového obsahu chemických prvků z odebraného vzorku

U homogenizovaného vzorku činí průměrná RSD 21 %, a je tudíž porovnatelná se vzorky, které laboratoře odebíraly přímo.



Obr. 7: Výsledky stanovení celkového kadmia z odebraného vzorku v poměru k NEK

Stanovení chemických prvků v rozpuštěné formě, včetně zahrnutí pracovního kroku filtrace, bylo v takovém rozsahu provedeno poprvé. Analýza rozpuštěných chemických prvků byla do Mezinárodního programu měření Labe zařazena jako nová. Pomocí těchto analýz měl být zjištěn vliv filtrace na výsledky stanovení.

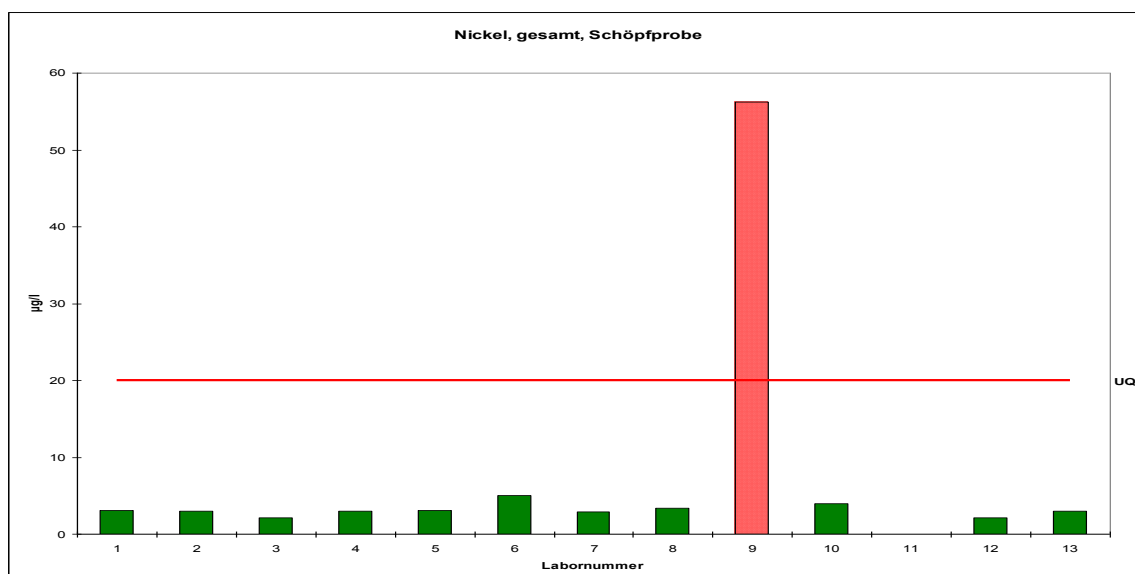
Test v praxi ukázal, že RSD s průměrnou hodnotou 23 % a kolísáním od 6,8 % (Mo) do 58 % (Al) je jen nepatrně vyšší než u skupiny ukazatelů chemické prvky celkové. Vliv filtrace na výsledky lze tudíž považovat za nevýznamný. Výjimku představuje rozpuštěný bor. Tento ukazatel není v roce 2010 ještě zařazen do Mezinárodního programu měření Labe. Zde musí jednotlivé laboratoře ještě najít vhodný filtrační materiál.

Tento výsledek má význam také proto, že podle dceřiné směrnice platí pro 4 chemické prvky Cd, Pb, Ni a Hg NEK pro rozpuštěný podíl. Výsledky těchto 4 chemických prvků vypadají následovně.

Pro ukazatel rozpuštěné Pb byly naměřeny jen 3 reálné hodnoty. Další hodnoty byly pod MS. MS jsou výrazně nižší než NEK s hodnotou 7,2 $\mu\text{g/l}$.

Pro ukazatel rozpuštěné Cd bylo naměřeno 5 hodnot s průměrem 0,04 $\mu\text{g/l}$. Pouze jedna laboratoř měla MS nad NEK 0,08 $\mu\text{g/l}$.

Pro ukazatel rozpuštěný Ni bylo naměřeno 9 reálných hodnot s průměrem 2,36 $\mu\text{g/l}$. Tato hodnota je výrazně nižší než NEK 20 $\mu\text{g/l}$. Všechny MS laboratoře jsou u tohoto ukazatele výrazně pod NEK.



Obr. 8: Výsledky stanovení celkového niklu z odebraného vzorku v poměru k NEK

U rozpuštěné Hg byla získána pouze jedna hodnota 0,009 $\mu\text{g/l}$. Hodnoty měření ostatních 11 laboratoř byly pod MS. Tato hodnota opět odpovídala NEK 0,05 $\mu\text{g/l}$, resp. byla nižší.

Závěr:

První společný terénní odběr vzorků ukázal, že při tomto experimentálním přístupu se vliv odběru vzorků, úpravy vzorků přímo na místě a přepravy vzorků projevuje na kvalitě analytických výsledků minimálně. Také stanovení ukazatelů přímo v terénu je uspokojivé.



Neuspokojivá byla analýza sumárního ukazatele AOX. Deficity byly také ještě při zapracování analytiky pro léčiva.

V ojedinělých případech nejsou splněny požadavky směrnice 2009/90/ES v tom smyslu, že MS nepředstavuje < 30 % NEK. Zde bude třeba na příštích poradách pracovních skupin hledat možná řešení. NEK byly zpracovány bez uvedení údajů k úpravě vzorků, resp. analytické metodě. O to důležitější je, aby byly v zájmu porovnatelnosti výsledků tyto okrajové podmínky stanoveny a dodržovány. Laboratoře, u kterých se vyskytly odlehle výsledky, musejí hledat jejich příčiny, přičemž by svůj postup měly odpovídajícím způsobem zdokumentovat na základě požadavků k zabezpečení kvality výsledků podle DIN EN/ISO 17025.

Bylo doporučeno, aby bylo toto opatření k zabezpečení kvality výsledků zopakováno. Na 4. setkání hydrochemiků bylo navrženo, aby se tato akce uskutečnila ve 2. polovině roku 2011 v České republice. Podrobný program bude dohodnut na 5. setkání hydrochemiků.

Vcelku se u obou opatření k zabezpečení kvality analytických výsledků odhaduje, že výsledky těchto sledování dokládají produktivnost laboratoří zapojených do realizace národního a Mezinárodního programu měření Labe u sledovaných skupin ukazatelů v reálných vzorcích vody z Labe, že mohou být využity jako základ pro odhad analytických parametrů, a tím zabezpečují i porovnatelnost hodnot získaných na Labi. Společná opatření k zabezpečení kvality výsledků labských laboratoří se osvědčila jako velmi efektivní, a proto by se v nich mělo určitě pokračovat.