



Zpráva o realizaci a výsledcích opatření na zabezpečení kvality výsledků 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 Mleinek, 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 RSV stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod. Směrnice 2009/90/ES 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.

V roce 2009 byly uspořádány dvě akce na zabezpečení kvality výsledků, a to porovnávací stanovení vzorku sedimentu z Labe a terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe.

1. Porovnávací stanovení vzorku sedimentu z Labe

Všeobecné informace o realizaci akce

Pro porovnávací stanovení byly k dispozici 2 vzorky: (1) sediment z Labe a (2) standardní roztok pro stanovení vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků. Odběr sedimentů z Labe v profilu Hitzacker dne 25. 6. 2009 a úpravu vzorků a jejich distribuci k laboratořím zajistil Spolkový ústav hydrologický (BfG).

Jako analytické metody byly povoleny všechny postupy, které účastníci používají v rámci svých monitorovacích programů.

Výsledky vyhodnotil Ústav hygieny a životního prostředí (HU) v Hamburku. 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 rozborů „PROLAB“.

Závěrečná zpráva je k nahlédnutí i ke stažení na internetové adrese <http://www.hamburg.de/ringversuche> v rubrice „Ringversuchsberichte“ (zprávy z okružních rozborů).

Akce se zúčastnilo 19 laboratoří.

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

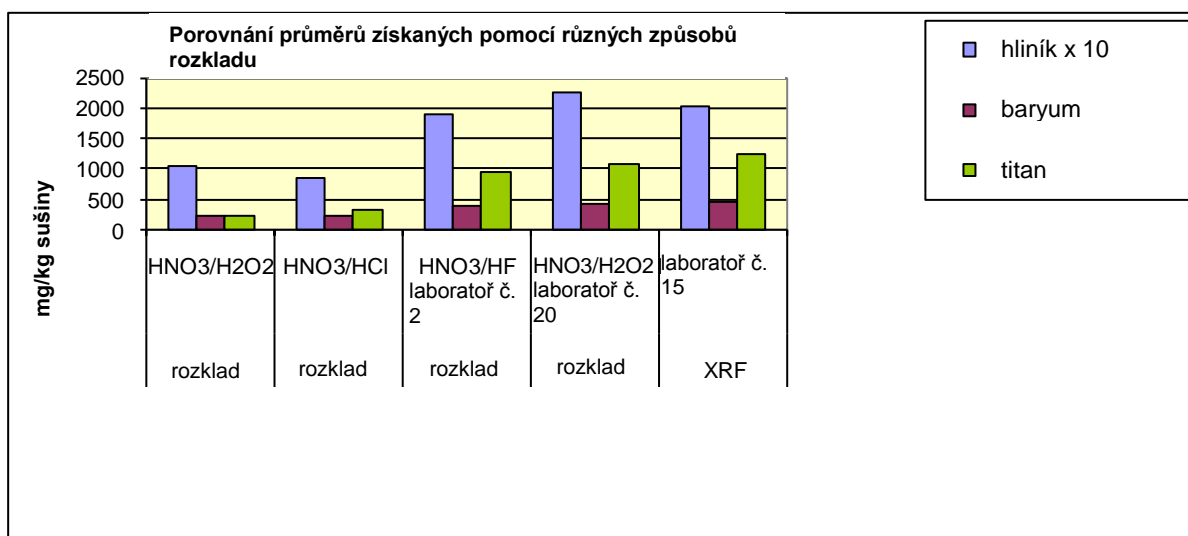
Výsledky vykazují dobrou reprodukovatelnost. Relativní směrodatná odchylka (VR) se pohybuje v rozmezí 5 až 20 %. U mokrých chemických metod nelze u většiny chemických prvků zjistit žádnou závislost na mineralizaci nebo analytických postupech. Rentgen-fluorescenční analýza (metoda XRF) poskytuje často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

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.

U chemických prvků Al, Ba a Ti se projevuje velký vliv způsobu rozkladu na výsledek rozboru, tento vliv je jasně zobrazen na grafu:



Obr. 1: Porovnání průměrných hodnot Al, Ba a Ti získaných pro různé způsoby rozkladu

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

- Vysokovroucí halogenované uhlovodíky

Analytika vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků v sedimentu je spojena s většími problémy. U chlorbenzenů se relativní směrodatné odchylky pohybují v rozmezí 29 % až 75 %. Nízké koncentrace hexachlorcyklohexanu (HCH) vedly k tomu, že je k dispozici pouze málo výsledků, které byly zjištěny s vysokou relativní směrodatnou odchylkou v rozsahu od 45 % do 115 %.

Naproti tomu vykazuje skupina dichlordifenyltrichlorethanů (DDT) vyšší koncentrace, relativní směrodatná odchylka se pohybuje na příslušně nižší úrovni v rozmezí 18 % až 33 %. Výjimkou je p,p-DDD s relativní směrodatnou odchylkou 55 %.

Skupina polychlorovaných bifenylovů (PCB) naproti tomu skýtá jednotný obraz. U koncentrací v nižším rozsahu µg/kg dosahují relativní směrodatné odchylky kolem 30 %.

Referenční hodnoty standardních roztoků vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků se pohybují od 50 do 150 µg/l. Tyto referenční hodnoty byly v průměru opět nalezeny.

- Polycyklické aromatické uhlovodíky (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.

- Polybromované difenylethery (PBDE)

Koncentrace jednotlivých sloučenin ve sledovaném vzorku sedimentů jsou 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:

Z hlediska zabezpečení kvality analytických výsledků představuje sledování sedimentů, resp. plavenin ve vodních tocích obzvlášť složitý úkol. Pro analytiku nejsou zčásti k dispozici normované metody. Z důvodu specifické matrice má úprava vzorků mimořádný význam. Okružní rozbor vzorků specifických vod nejsou nabízeny. Proto je velmi důležité provádění porovnávacích stanovení mezi laboratořemi, které v povodích realizují monitorovací programy zemí.

Výsledky porovnávacího stanovení vzorku sedimentu z Labe v roce 2009 prokázaly, že skupinu ukazatelů chemických prvků lze stanovit s dobrou reprodukovatelností. U určitých prvků má výběr rozkladu významný vliv na analytický výsledek. V rámci Mezinárodního programu měření Labe se laboratoře dohodly, že rozklad se bude provádět na směsi HNO_3/HCl nebo $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Uvedený způsob rozkladu by měl být uplatněn také při zařazení dalších chemických prvků do Mezinárodního programu měření Labe nebo v případě minimálních nálezů by měl 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.

V ojedinělých případech jsou analytické výsledky mimo rozsah tolerance. Tyto laboratoře by měly svou analytiku podrobit sebekritickému přezkoumání.

Popsaná porovnávací stanovení v pevné matrici by měla být prováděna i do budoucna, a to pro specifické skupiny ukazatelů a ke sledování vlivu zrnitosti.

2. Terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe provedený ve dnech 31. 8. – 1. 9. 2009

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 stejná technika a metody, které se používají i jinak při realizaci Mezinárodního programu měření Labe.

Vzorky byly odebrány 1. 9. 2009 z mostu Sternbrücke v Magdeburku. Za tímto účelem byla odběrovým týmem přidělena místa nad středem toku.

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

Kromě toho obdrželi účastníci ještě pro porovnávací stanovení homogenizovaný vzorek, ve kterém měli stanovit koncentraci celkového organického uhlíku (TOC) a celkový obsah chemických prvků.

Jednotlivé výsledky jsou uvedeny v příloze 1 k tomuto dokumentu.

Celkem bylo stanoveno 1 113 dat, která byla podrobena statistickému hodnocení. Podíl odlehlých výsledků činil pouze 2,5 %. Po vyloučení odlehlých 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 mostu přes 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.

Za účelem doložení kvality odběru vzorků odebíral pořadatel 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 měření je v tomto případě zanedbatelná.

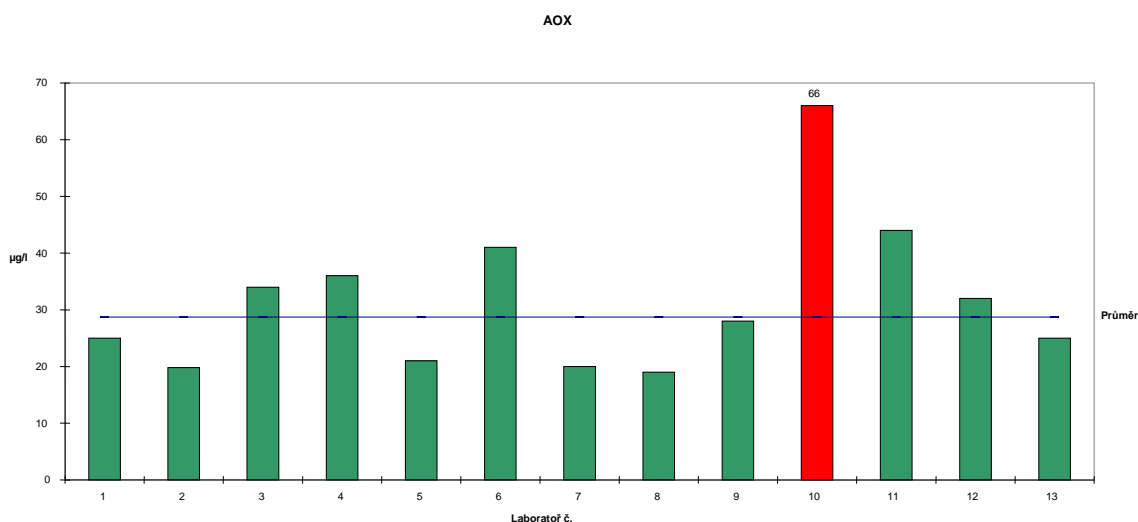
- Terénní ukazatele a sumární ukazatele

Relativní standardní odchylka (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 nejistotou měření.

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 měření nejen u způsobu odběru vzorku, ale i v analytice.

U nerozpuštěných látek činí RSD 15 %. To je dobrý výsledek pro ukazatel, u kterého představuje odběr vzorků, výběr filtračního materiálu a vysoký podíl náročného manuálního zpracování případný zdroj chyb.

RSD pro ukazatel AOX (adsorbovatelné organicky vázané halogeny) je neočekávaně vysoká. Na základě výsledků okružních analýz se s takovým rozptylem nepočítalo.



Obr. 2: Výsledky stanovení AOX

- Vysokovroucí halogenované uhlovodíky

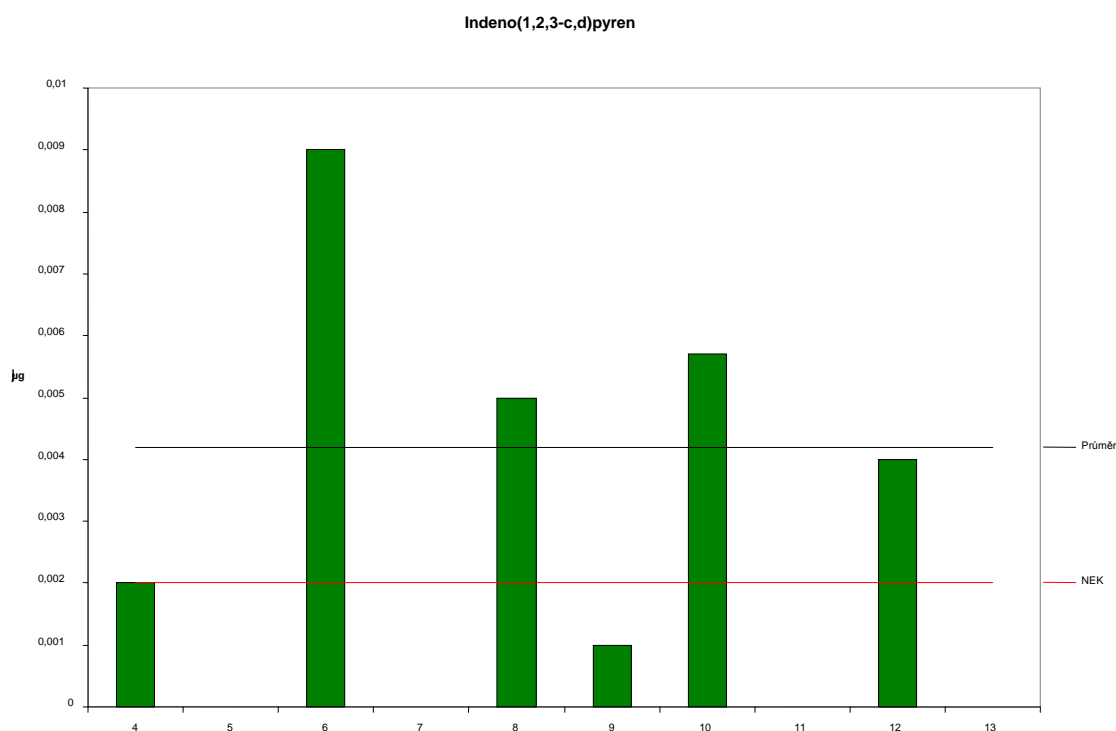
U vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků byly všechny výsledky až na několik ojedinělých nálezů hexachlorbenzenu a α -hexachlorcyklohexanu pod mezí stanovitelnosti. Statistické vyhodnocení proto nemohlo být provedeno.

Výsledky sledování dokládají v porovnání s normou environmentální kvality (NEK) podle směrnice 2008/105/ES, že tato skupina látek není ve vodné fázi Labe relevantní. Až na ojedinělé případy jsou meze stanovitelnosti jednotlivých laboratoří menší nebo rovné 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)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren překračují NEK přibližně dvojnásobně. Ve 3 laboratořích jsou meze stanovitelnosti nad hodnotou NEK. Jak je známo i z jiných zdrojů, u obou uvedených ukazatelů jsou problémy s dosažením meze stanovitelnosti < 30 % NEK.

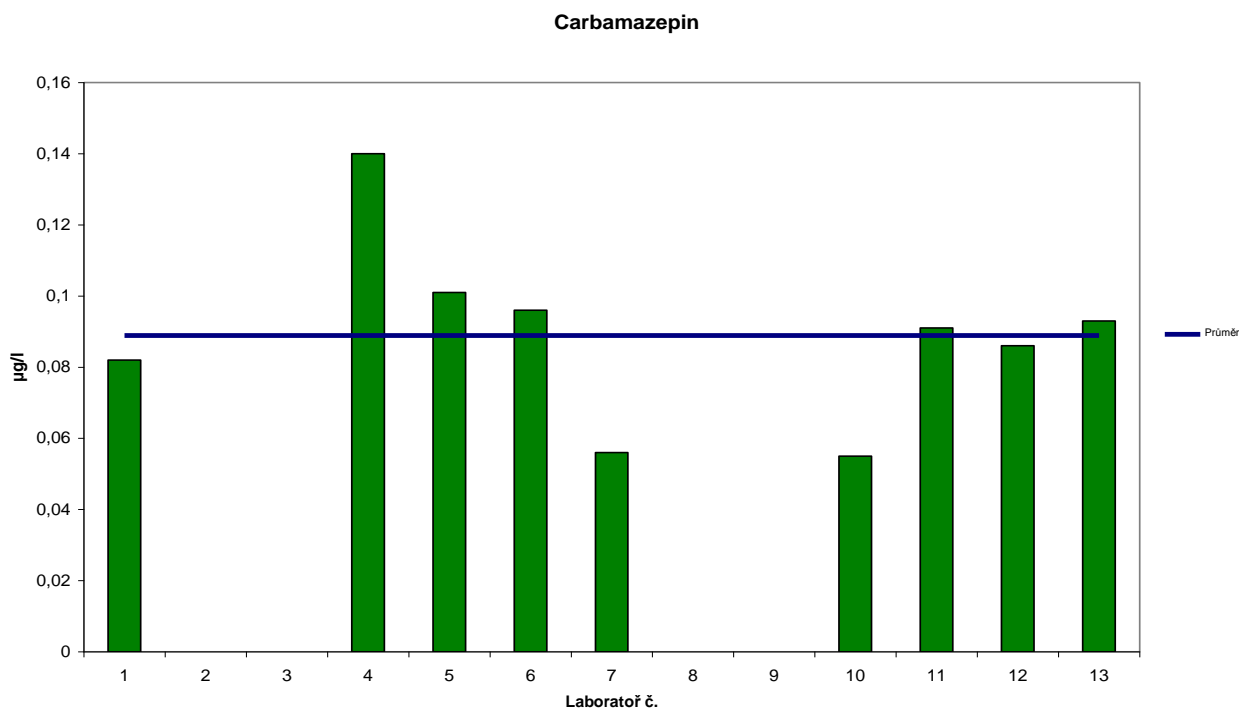


Obr. 3: Výsledky stanovení indeno(1,2,3-c,d)pyrenu v porovnání s NEK

- Léčiva

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 statistické vyhodnocení. Průměr dosahuje 0,036 µg/l s RSD 39 %.



Obr. 4: Výsledky stanovení carbamazepinu

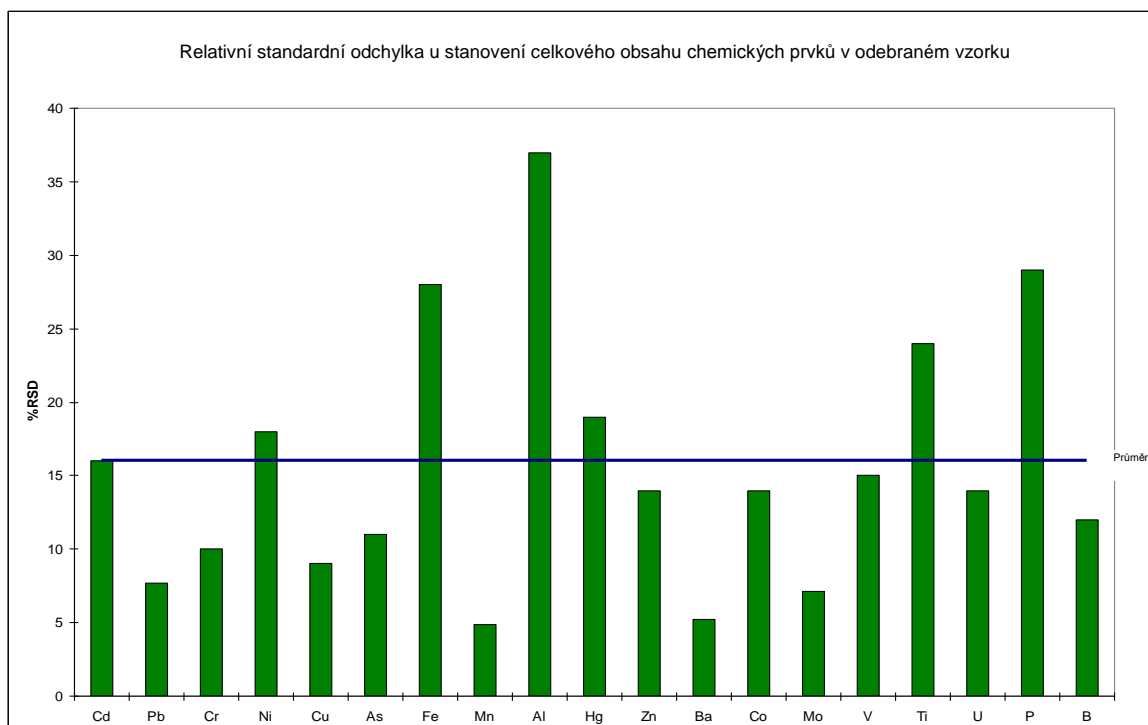
- Komplexotvorné látky kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) / kyselina nitrilotrioctová (NTA)

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

- Chemické prvky

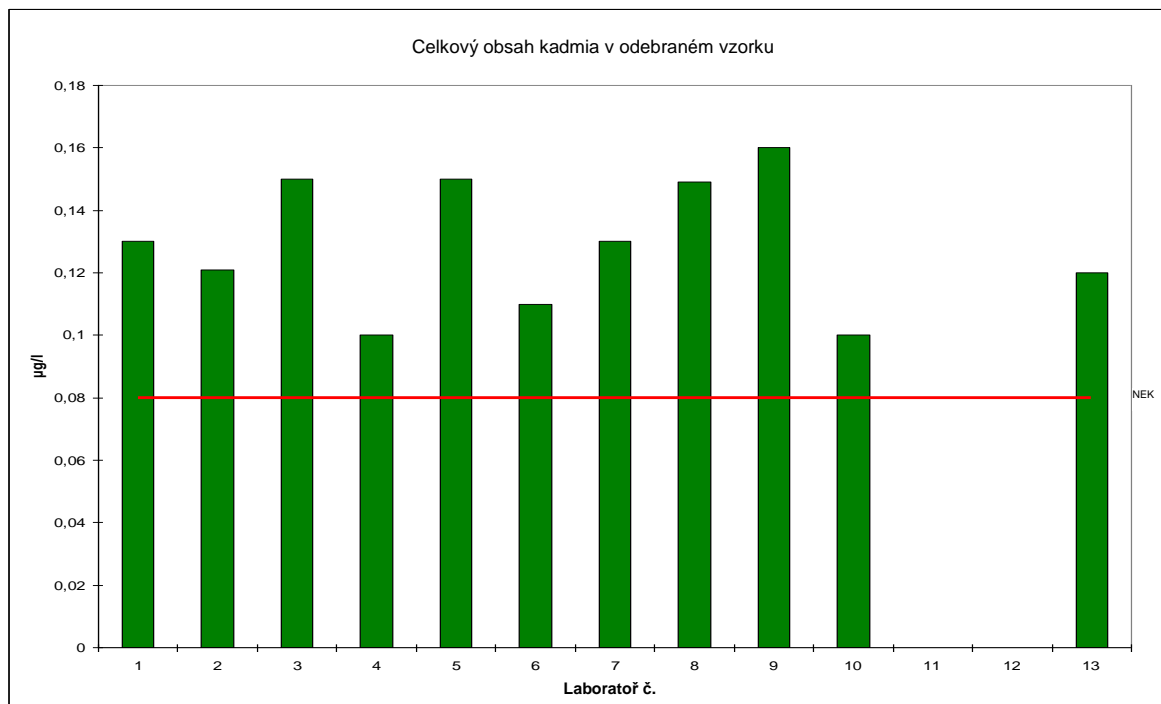
Pro stanovení celkového obsahu chemických prvků bylo v rámci laboratoří MKOL odsouhlasen jednotný postup při úpravě vzorků. Vzorek se pouze okyseluje a stanovení se pak provádí nejdříve po 24 hodinách.

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.

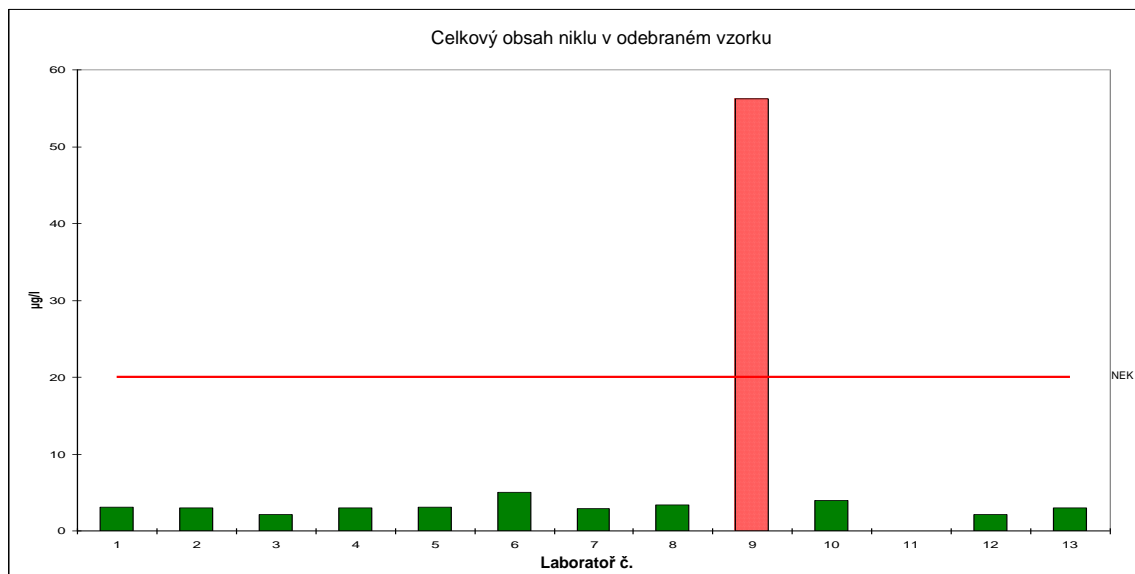


Obr. 5: Rozsah kolísání při stanovení celkového obsahu chemických prvků z odebraného vzorku

Níže jsou jako příklad uvedeny výsledky stanovení celkového obsahu kadmia a niklu jednotlivých laboratoří v poměru k NEK.



Obr. 6: Výsledky stanovení celkového kadmia z odebraného vzorku v poměru k NEK



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

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

Stanovení skupiny ukazatelů chemických prvků v rozpuštěné formě bylo v rámci opatření na zabezpečení kvality výsledků provedeno v takovém rozsahu poprvé, poněvadž tato skupina byla do Mezinárodního programu měření Labe zařazena jako nová. Pomocí těchto analýz měl být zjištěn vliv filtrace na výsledky analýz.

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 směrnice 2008/105/ES platí NEK 4 chemických prvků Cd, Pb, Ni a Hg pro rozpuštěný podíl. Výsledky těchto 4 prvků vypadají následovně.

- Pro ukazatel rozpuštěné Pb byly naměřeny jen 3 reálné hodnoty. Další hodnoty byly pod mezí stanovitelnosti. Meze stanovitelnosti jsou výrazně nižší než NEK s hodnotou 7,2 µg/l.
- Pro ukazatel rozpuštěné Cd bylo naměřeno 5 hodnot s průměrem 0,04 µg/l. Pouze jedna laboratoř měla mez stanovitelnosti nad NEK 0,08 µg/l.
- Pro ukazatel rozpuštěný Ni bylo naměřeno 9 reálných hodnot s průměrem 2,36 µg/l. Tato hodnota je výrazně nižší než NEK 20 µg/l. Všechny meze stanovitelnosti laboratoří jsou u tohoto ukazatele ještě výrazně pod NEK.

U rozpuštěné Hg byla získána pouze jedna hodnota 0,009 µg/l. Hodnoty měření ostatních 11 laboratoří byly pod mezí stanovitelnosti. Tato hodnota opět odpovídala NEK 0,05 µg/l, resp. byla nižší.

Závěr:

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

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

V ojedinělých případech nejsou splněny požadavky směrnice 2009/90/ES v tom smyslu, že mez stanovitelnosti nepředstavuje < 30 % NEK. Zde bude třeba hledat možná řešení.

Směrnice 2008/105/ES neuvádí pro NEK údaje o úpravě vzorků, resp. analytické metodě. Proto je nezbytné, aby byly v zájmu porovnatelnosti výsledků tyto okrajové podmínky stanoveny a dodržovány.

Laboratoře, u kterých se vyskytly odlehle výsledky, musí hledat jejich příčiny.

Opakování terénního odběru vzorků je předpokládáno ve 2. polovině roku 2011 v České republice.

Závěry z opatření na zabezpečení kvality provedených v roce 2009 na vzorcích z Labe:

- Výsledky těchto sledování dokládají výkonnost laboratoří zapojených do realizace Mezinárodního programu měření Labe v oblasti odběru a úpravy vzorků z vodních toků a následného analytického rozboru skupin terénních a sumárních ukazatelů, vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků, PAU, léčiv a komplexotvorných látek, a dále chemických prvků celkových a rozpuštěných.
- Výsledky dále dokládají způsobilost laboratoří k sledování sedimentů/plavenin pro skupiny ukazatelů vysokovroucích halogenovaných uhlovodíků a pentochlorbenzenu, PBDE, PAU, těžkých kovů a dalších chemických prvků.
- Výsledky opatření na zabezpečení kvality výsledků v reálných vzorcích z Labe lze využít k odhadu analytických parametrů, a tím ke splnění požadavků směrnice Komise 2009/90/ES ze dne 31. července 2009, kterou se podle RSV stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod.
- Opatření na zabezpečení kvality výsledků, která byla dosud provedena v rámci realizace Mezinárodního programu měření Labe, jsou významným předpokladem porovnatelnosti hodnot získaných v povodí Labi. Opatření se osvědčila jako velmi efektivní, a proto by se v nich mělo v pravidelných intervalech pokračovat.
- Při dalších záměrech by měly být zohledněny zejména látky a skupiny látek, které mají být nově zařazeny do Mezinárodního programu měření Labe a ještě nesplňují požadavky na analytické parametry.

**Data zjištěná při společném terénním experimentu odběru vzorků vody z Labe
ve dnech 31. 8. – 1. 9. 2009 v profilu mostu Sternbrücke v Magdeburku**