

# METROLOGICKÉ ASPEKTY V ANALYTICKÉ CHEMII: STANOVENÍ KOVŮ VE VODÁCH

DAVID MILDE

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc  
david.milde@upol.cz*

Došlo 15.6.21, přijato 20.9.21.

Klíčová slova: metrologie v chemii, spolehlivost výsledků, nejistota měření, kovy

● <https://doi.org/10.54779/chl20220004>

## Obsah

1. Úvod
2. Odběr a stabilizace vzorků
3. Metrologická návaznost
4. Validace a verifikace postupů měření
5. Nejistota měření
6. Řízení kvality
7. Závěr

## 1. Úvod

Řada rozhodnutí o kvalitě produktu je v současnosti založena na výsledcích měření. To platí i v oblasti stanovení kovů ve vodách. Spolehlivost získaných výsledků měření je tedy naprosto zásadní. Prokazování kvality<sup>1</sup> (angl. quality assurance) měření a zabezpečení vhodnosti výsledků měření pro daný účel lze dosáhnout používáním validovaných postupů měření, s tím spojenou metrologickou návazností výsledků a odhadem nejistoty měření. Průběžně probíhající řízení kvality<sup>1</sup> (angl. quality control) a to jak vnitřní (vnitrolaboratorní), tak vnější (mezilaboratorní) pak zajistí, že výsledky měření (včetně nejistoty měření) si udržují stejnou kvalitu jako v okamžiku validace. Kvalita výsledků není ovlivněna pouze měřením vzorků v laboratoři ale podstatnou měrou také jejich odběrem.

Historie řízení kvality v hydroanalytických laboratořích<sup>2</sup> začala již koncem 70. let minulého století, kdy byly laboratoře v bývalém Československu zapojeny do tzv. *okružních rozborů* pořádaných Výzkumným ústavem vodohospodářským (VÚV) v Praze. V laboratořích VÚV byly připravovány vzorky pro jednotlivé ukazatele a ty byly následně distribuovány do laboratoří celého Československa. Tuto činnost můžeme zařadit do tzv. externího hodnocení kvality (EHK) sloužícího k porovnání výsledků zúčastněných laboratoří. Největšího rozmachu dosáhlo

EHK v oblasti analýzy vod v 90. letech 20. století, kdy se jednotlivých programů EHK zaměřených přibližně na 30 ukazatelů kvality vod zúčastňovalo i 300 laboratoří z České republiky. Tento princip hodnocení „kvality práce“ je dnes běžnou součástí činnosti akreditovaných zkušebních laboratoří ve formě zkoušení způsobilosti, jak bude uvedeno dále. Po roce 1989 se koncepcí zavádění řízení kvality do hydroanalytických laboratoří věnovalo resortní akreditační středisko (ASLAB při přejmenovaném Výzkumném ústavu vodohospodářském T. G. Masaryka) založené Ministerstvem životního prostředí ČSFR v roce 1991. Středisko v roce 1993 zahájilo prověřování systémů managementu kvality laboratoří s požadavky tehdy platné normy ČSN EN 45001 (cit.<sup>3</sup>), a dále pokračovalo v organizování tzv. okružních rozborů. V první polovině devadesátých let byla v ČR zahájena také akreditace technické způsobilosti laboratoří, kterou prováděl a doposud provádí Český institut pro akreditaci, o.p.s. (ČIA) jako národní akreditační orgán. V rámci jednoznačného výkladu pojmu akreditace se koncem 90. let 20. století název střediska změnil na Středisko pro posuzování způsobilosti laboratoří (ASLAB) a akreditaci nadále provádí v České republice pouze ČIA. V roce 2001 došlo po vydání normy ČSN EN ISO/IEC 17025 (cit.<sup>4</sup>) k přeměně posuzovaných systémů kvality tak, aby byly v souladu s touto normou, která plně nahradila normu ČSN EN 45001. Tuto přeměnu posílila v roce 2003 i legislativní změna určující, že kontrolu pitné vody mohou provádět pouze akreditované laboratoře. Norma ČSN EN ISO/IEC 17025 prošla od roku 2001 několika revizemi a v současnosti je platná verze vydaná v roce 2018.

Tento příspěvek si klade za cíl představit současné standardy a výzvy spojené s prokazováním kvality výsledků v analytické zkušební laboratoři. Obecné principy budou prezentovány na problematice stanovení kovů ve vodách. Použité pojmy a termíny jsou konzistentní se 3. vydáním Mezinárodního metrologického slovníku<sup>6</sup>, případně normou ČSN EN ISO 9000 (cit.<sup>1</sup>).

## 2. Odběr a stabilizace vzorků

Vlastním analýzám v laboratoři předchází obvykle odběr vzorků a jejich transport do laboratoře. Není tomu jinak ani v oblasti stanovení kovů ve vodách. Je třeba zabezpečit, aby analyzovaný vzorek reprezentoval vzorkovaný objekt v místě a čase odběru. Dojde-li při odběru vzorku či jeho transportu do laboratoře k nějaké chybě či kontaminaci, nelze ji obvykle napravit a dojde ke zkreslení výsledku. Přestože jednotný a obecný předpis pro odběr vzorků neexistuje, je tato problematika podrobně popsána v technických normách ČSN EN ISO 5667 zaměřených na jakost vod – odběr vzorků. Doposud bylo vydáno 24 částí

této normy, které jsou průběžně aktualizovány, přičemž některé z nich mohou krátkodobě pozbýt platnosti. Tato řada norem pokrývá také problematiku odběru sedimentů či čistírenských kalů. V dubnu 2021 byly ve fázi přípravy tři části této normy<sup>7</sup>. Kromě samotné techniky odběru poskytují uvedené normy doporučení pro materiál vzorkovnic, jejich přípravu, podmínky transportu a stabilizace vzorků. V základních rysech lze uvést, že k odběru vod určených pro analýzu kovů se používají plastové vzorkovnice obvykle předpřipravené loužením ve zředěné kyselině dusičné. Pokud se vzorky neanalyzují krátce po odběru, je doporučeno je stabilizovat koncentrovanou kyselinou dusičnou o čistotě určené ke stopové prvkové analýze (1–2 ml kyseliny na 1 litr vzorku). Jsou-li vzorky analyzovány pomocí spektrometrů se zmlžovači, je vhodné je před analýzou samotnou zfiltrat přes membránový filtr s velikostí póru 0,45  $\mu\text{m}$  (cit.<sup>8</sup>).

Od roku 2018 akreditované laboratoře podle odst. 7.6.1 normy<sup>5</sup> „při vyhodnocování nejistoty měření za použití vhodných metod analýzy musí vzít v úvahu všechny příspěvky, které jsou významné, včetně těch, které vyplývají z odběru vzorků“. Podle dostupných informací požadavek na zahrnutí nejistoty spojené s odběrem vzorků není v současnosti uveden v legislativě související se sledováním kvality pitné vody. Nicméně publikované údaje o příspěvku nejistoty odběru vzorků v případě stanovení rozpuštěného železa v útvaru podzemní vody<sup>9</sup> či stanovení konduktivity v průmyslové odpadní vodě<sup>10</sup> vedou k závěru, že nejistota odběru vzorku je vyšší než nejistota analýzy odebraných vzorků v laboratoři. V ČR bylo provedeno několik studií v rámci Programu rozvoje metrologie zaměřených na vyhodnocení nejistoty měření zahrnující nejistotu vzorkování pro měření různých ukazatelů včetně kovů v environmentálních matricích<sup>9</sup>. Výsledky studie z roku 2019 pro povrchové a surové vody ukázaly, že reálná celková rozšířená nejistota zahrnující i odběr vzorků je vyšší, než je v současné době udávána laboratořemi. Nejvyšší hodnoty nejistoty nad 20 % byly, co se týče kovů, nalezeny pro Fe a Mn (cit.<sup>9</sup>).

### 3. Metrologická návaznost

Metrologická návaznost je klíčovým prvkem moderních systémů prokazování kvality a vzájemného uznávání výsledků u chemických měření. Porovnávání výsledků v čase či mezi laboratořemi je z metrologického hlediska smysluplné pouze při dodržování principů metrologické návaznosti. Metrologická návaznost výsledků zmiňovaná i v ČSN EN ISO 17025 je definována jako: „vlastnost výsledku měření, pomocí níž může být výsledek vztažen ke stanovené referenci přes dokumentovaný nepřerušovaný řetězec kalibrací, z nichž každá se podílí svým příspěvkem na stanovené nejistotě měření“ (cit.<sup>6</sup>). Je nutno zdůraznit, že se jedná o vlastnost výsledku měření. Můžeme se totiž setkat s chybným slovním spojením návaznost měřidla (ev. návaznost laboratoře či metody), historicky pocházejícím z návaznosti přímých fyzikálních měření, kde kalibrace měřicího prostředku – měřidla byla jediným a postačujícím

nástrojem, jak zajistit metrologickou návaznost. Roli stanovených referencí v definici ztělesňují v oblasti stanovení kovů certifikované referenční materiály (CRM), které jsou speciálním zbožím s omezenou dobou použitelnosti, které si laboratoře kupují. Tyto CRM nejčastěji ve formě vodných kyselinami stabilizovaných roztoků nabízí řada výrobců, a to jak ve formě jednoprvkových, tak i směsných CRM. Tyto materiály jsou vždy doprovázeny certifikátem, který by kromě certifikované hodnoty koncentrace nebo hmotnostního zlomku kovu a rozšířené nejistoty měl obsahovat informaci o zajištění metrologické návaznosti. Z certifikovaných referenčních materiálů se zvláště pro účely kalibrace zařízení připravují další referenční materiály mísením, ředěním nebo jinými způsoby. Norma<sup>5</sup> v příloze uvádí, že certifikované hodnoty CRM od výrobců referenčních materiálů řídicích se ISO 17034 poskytují metrologickou návaznost. Norma dále uvádí, že existuje více způsobů k prokázání shody s ISO 17034. Pro laboratoře je však nejsnazší nakupovat CRM od výrobců, kteří jsou v souladu s normou ISO 17034 akreditováni. Certifikované referenční materiály jsou dodávány s omezenou dobou platnosti. Za určitých okolností lze dobu platnosti certifikátů prodloužit, jak uvádí aplikační list publikovaný Společným výzkumným střediskem Evropské komise<sup>11</sup>.

Hodnota vlastnosti (koncentrace) nově připraveného materiálu se odvíjí od hodnoty (koncentrace) CRM použitého při přípravě např. kalibračních roztoků. Takovému aplikaci CRM zahrnujeme pod obecný název „přidělení hodnot dalším materiálům“. Mezi nejčastější metody přípravy patří gravimetrie a volumetrie. Koncentrace či látkový zlomek se může vypočítat na základě údajů o přípravě. Tyto operace s CRM se nepovažují za přerušování řetězce metrologické návaznosti, nejistota metody přípravy však musí být zahrnuta do kombinované nebo rozšířené nejistoty přidělené hodnoty.

### 4. Validace a verifikace postupů měření

Z celé řady metrologických aspektů ovlivňujících spolehlivost výsledků zkoušek laboratoří patří validace v současné době k nejméně problematickým. Z tohoto důvodu bude této problematice věnováno méně prostoru než ostatním aspektům.

Laboratoř musí používat vhodné postupy měření, tedy takové, které umožňují zvládnout požadavky, jež jsou na měření kladeny. Pokud zákazník nestanoví metodu, která má být použita, doporučuje se používat metody publikované buď v mezinárodních, regionálních nebo národních normách, nebo od renomovaných odborných organizací nebo v příslušných vědeckých publikacích a časopisech, případně specifikované výrobcem zařízení (tzv. aplikační listy). Tyto metody prošly procesem, definujícím analytické požadavky a experimentálně potvrzujícím, často i formou mezilaboratorní studie, že uvažovaná metoda je způsobilá zvládnout požadavky, které její použití vyžaduje, tedy validací. Validace postupu měření (metody) tedy prokazuje, že postup je „vhodný pro daný účel“, např. pro stanovení Na a K metodou plamenové emisní spektrome-

trie ve vodě v koncentračním rozsahu od  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  do  $1 \text{ mg l}^{-1}$  s koeficientem variace reprodukovatelnosti 9,0 % pro pitnou a 2,4 % pro povrchovou vodu. Termín validace je definován<sup>6</sup> jako „Ověřování, že specifikované požadavky jsou přiměřené pro zamýšlené použití“. Verifikace (ověření) postupu je definována jako „Poskytnutí objektivního důkazu, že daná položka splňuje specifikované požadavky“. Vzhledem k tomu, že tyto definice jsou obecné a nezaměřují se primárně na validaci/verifikaci postupů měření, zaslouží si pro oblast chemických analýz interpretaci. Oba termíny poukazují na proces ověření výkonnosti zkušební metody (postupu měření), abychom zjistili, zda je schopna poskytovat výsledky vhodné pro konkrétní účel. K verifikaci se nejčastěji přistupuje při zavádění již validovaného postupu měření např. z normy do laboratoře. Naopak validují se postupy měření, které laboratoř nově vyvíjí nebo hodlá používat mimo rozsah v normě uvedený.

Laboratoř musí rozhodnout, které výkonnostní charakteristiky se musí vyhodnocovat při validaci i verifikaci postupu měření a v některých případech i jak detailní by mělo hodnocení jednotlivých výkonnostních charakteristik být. Nejčastěji při validaci hodnocené výkonnostní charakteristiky pro postupy měření určené pro kvalitativní či kvantitativní analýzu uvádí tabulka I.

Problematika používaných metod stanovení kovů (jak chemické, tak i instrumentální analýzy) je vzhledem k zásadnímu významu analýzy vod a dlouhé době jejich provádění značně rozsáhlá a k podrobnější orientaci v problematice lze doporučit studium specificky zaměřené literatury<sup>12,13</sup>. Zřejmě nejrozsáhlejší přehled používaných ověřených metod ke stanovení kovů ve vodách<sup>13</sup> zmiňuje použití následujících instrumentálních metod: atomová absorpční spektrometrie (s plamenovou i elektrotermickou atomizací a pomocí generování hydridů a studených par), optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a anodická rozpouštěcí voltametrie. Pro většinu laboratoří je důležité, že konkrétní postupy stanovení kovů pomocí těchto instrumentálních metod jsou uvedeny v normách<sup>14–16</sup> a to usnadňuje jejich zavedení a používání. Zmíněná přehledová literatura<sup>13</sup> uvádí i další metody instrumentální či chemické analýzy vhodné pro stanovení konkrétních prvků, například K po-

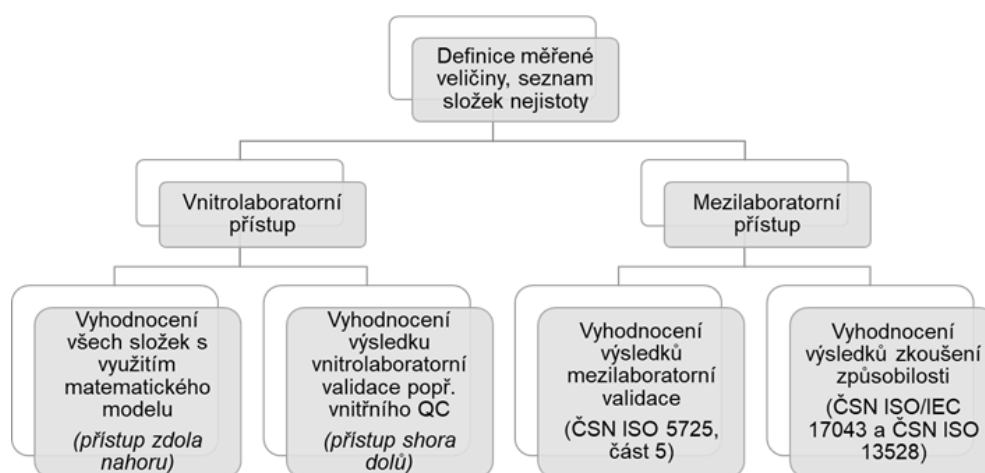
mocí iontově selektivní elektrody nebo plamenovou emisní spektrometrii. Dalším příkladem může být využití molekulové absorpční spektrometrie pro stanovení některých kovů (např. Cr, Mn). Volba konkrétní instrumentální metody laboratoří bude ovlivněna řadou faktorů, mezi něž bezesporu patří dosahované meze detekce či rychlost analýzy, popř. spotřeba vzorku (sekvenční měření u AAS či simultánní měření u ICP-OES a ICP-MS).

Stanovení kovů ve vodách lze řadit mezi postupy sloužící ke stanovení stopových složek a v současnosti téměř vždy zahrnuje použití některé výše zmíněné metody instrumentální analýzy. Typicky používané přístrojové vybavení je počítačem řízený systém, který jak při instalaci, tak při údržbě vyžaduje speciální znalosti a nástroje, které analytik často nemá. Je tedy nutná spolupráce dodavatele (výrobce, servisní organizace) a analytika. Proto zástupci analytické veřejnosti a předních výrobců analytické instrumentace vypracovali čtyřstupňové schéma péče o instrumentaci speciálně vyvinuté pro tuto oblast a nazývané kvalifikace instrumentace. Toto schéma odráží typické etapy výběru instrumentace, její instalace, prokázání parametrů deklarovaných výrobcem a posouzení, zda je instrumentace v pořádku pro zamýšlenou analytickou aplikaci<sup>17</sup>. U počítačových systémů spojených s analytickou instrumentací se očekává, že uživatel má počítačový systém pod kontrolou, systém otestoval a je schopen doložit, že má požadovanou funkčnost. Souhrnně je možno konstatovat, že pro tuto specifickou oblast často označovanou jako validace programového vybavení (softwaru) neexistují všeobecně uznávaná pravidla. V současné době se používané programy rozdělují do několika kategorií podle rizik, která jejich používání přináší, a tomu odpovídá i rozsah validace, která by před jeho použitím měla být v laboratoři provedena<sup>18</sup>. Komerční běžně dostupné programy (např. textový editor, tabulkový procesor), obecně používané v rámci navrhovaného rozsahu jeho použití, lze považovat za dostatečně validované. Komerční přístrojové programy se považují za validované výrobcem či dodavatelem instrumentace nebo se většinou jeho validace prověřuje v rámci celkové validace používaného analytického postupu v laboratoři.

Tabulka I

Výkonnostní charakteristiky používané při validaci různě zaměřených postupů měření (upraveno z cit.<sup>17</sup>)

Výkonnostní charakteristika	Kvalitativní analýza	Stanovení hlavních složek	Stanovení stopových složek
Preciznost		+	+
Pravdivost		+	+
Selektivita	+	+	+
Mez detekce	+		+
Mez stanovitelnosti			+
Pracovní rozsah a linearita		+	+
Robustnost	+	+	+

Obr. 1. Různé přístupy k vyhodnocení nejistoty měření (upraveno z cit.<sup>23</sup>)

## 5. Nejistota měření

Nejistota měření poskytuje kvantitativní údaj o kvalitě výsledku měření. Základním předpokladem použití nejistoty měření je odhad její velikosti podle jednotné metody platné pro všechny obory měření. Současná definice nejistoty měření: „nezáporný parametr charakterizující rozptýlení hodnot veličiny přiřazených k měřené veličině na základě použité informace“ (cit.<sup>6</sup>) vyjadřuje, že se jedná o parametr popisující míru rozptýlení hodnot (např. výběrový odhad směrodatné odchylky či polovina šířky konfidenčního intervalu), jež by mohly být důvodně přisuzovány měřené veličině. Českému čtenáři stojí za to připomenout, že jedním z průkopníků používání parametrů popisujících rozptýlení hodnot v analytické chemii (předchůdce nejistoty) byl Karel Eckschalger působící na Univerzitě Karlově. Již v šedesátých letech 20. století publikoval práce o využití zákona šíření chyb v chemii<sup>19</sup>.

Základním dokumentem popisujícím obecně způsoby vyhodnocení nejistoty měření nejen v chemických laboratořích je Pokyn ISO pro vyjádření nejistoty měření z roku 1995, tzv. GUM (z anglického Guide to the expression of uncertainty in measurement)<sup>20</sup>. Specifika chemických měření si vyžádala příručky, které by laboratořím usnadnily interpretaci ISO GUM v oblasti chemických měření např. od Eurachem<sup>21</sup> nebo Nordtest<sup>22</sup>.

Různé přístupy k odhadu nejistoty uvádí obr. 1. Základní požadavky pro všechny uvedené přístupy lze shrnout do následujících 3 bodů:

- jasná definice měřené veličiny,
- podrobný popis používaného postupu měření a položky zkoušení (tj. vzorku),
- podrobný rozbor efektů ovlivňujících výsledek měření.

V následujícím textu bude věnována pozornost pouze nejrozšířenějšímu způsobu odhadu nejistoty měření v běžné praxi analýzy vody – vyhodnocení výsledků validace a QC jedné laboratoře. Tento způsob lze dobře popsat rovnicí (1), ve které se podle zákona šíření nejistot propagují dva základní příspěvky k nejistotě měření (kombinovaná standardní nejistota  $u_c$ ): příspěvek preciznosti  $s_{MP}$  a příspěvek vychýlení výsledků (pravdivost)  $u_b$ :

$$u_c = \sqrt{s_{MP}^2 + u_b^2} \quad (1)$$

Velikost příspěvku preciznosti se snadno získá buď z opakovaných měření během validace nebo z regulačních měření během validace nebo z regulačních měření během validace diagramů<sup>22</sup>. Pro získání reálné hodnoty veličiny měření je vhodné příspěvek preciznosti hodnotit za podmínek mezilaboratorní preciznosti<sup>6</sup> (z tohoto důvodu dolní index MP u  $s_{MP}$ ) a ne pouze za podmínek opakovatelnosti<sup>6</sup> a dále je nezbytné zohlednit, na jaké koncentrační hladině bylo měření provedeno. Vyhodnocení příspěvku vychýlení je obecně složitější, protože pravdivost lze posuzovat více způsoby (analýzou vhodných CRM, zkoumáním výtěžnosti za použití reálných materiálů s přidavkem standardu analytu, či porovnání s výsledky získanými jinou metodou). V základní a běžně dostupné literatuře<sup>21,22,24</sup> se způsoby výpočtu příspěvku vychýlení v detailech liší. V obecné rovině lze uvést, že jde o hodnocení výtěžnosti a její nejistoty, viz rovnice (2). Matematicky je výtěžnost  $R_f$  definována jako poměr  $R_f = c_{obs}/c_{ref}$ , kde  $c_{obs}$  odpovídá pozorovanému obsahu (množství, koncentraci) a  $c_{ref}$  odpovídá skutečné hodnotě obsahu, množství či koncentraci získané z údajů o referenčním materiálu, změřené referenční metodou či zjištěné analýzou materiálů s přidavkem analytu. V rovnici (2)  $u_{c_{obs}}$  představuje standardní nejistotu  $c_{obs}$ .

a  $u_{\text{cref}}$  standardní nejistotu  $c_{\text{ref}}$ .

$$u_b = R_f \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{c_{\text{obs}}}}{c_{\text{obs}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_{\text{ref}}}}{c_{\text{ref}}}\right)^2} \quad (2)$$

Pokud jsou během validace postupu měření odhaleny další významné příspěvky k celkové nejistotě měření, lze rovnicí (1) o tyto příspěvky rozšířit.

Vzhledem k relativní jednoduchosti jak matrice, tak analýzy, nepatří odhad nejistoty měření pro stanovení kovů ve vodách mezi často publikované problematiky. V roce 2016 byla publikována případová studie výpočtu nejistoty výsledků stanovení Pb, Zn, Cr, Mn, Cu, Cd a Hg pomocí ICP-MS v pitné vodě<sup>25</sup>. Byly posuzovány vlivy jednotlivých příspěvků k celkové nejistotě a hodnotu nejistoty nejvíce ovlivňoval příspěvek související s vychýlením (faktor výtěžnosti) a přípravou kalibračních standardů. Výsledné rozšířené nejistoty ( $k = 2$ ) se pohybovaly od 0,11 do 0,70  $\mu\text{g l}^{-1}$  pro analyty na koncentračních hladinách jednotek až desítek  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Je-li třeba zohlednit i nejistotu spojenou s odběrem vzorků, je její zahrnutí do celkové nejistoty měření ( $u_{\text{měř}}$ ) možné stejným způsobem pomocí zákona propagace nejistot z rovnice (3):

$$u_{\text{měř}} = \sqrt{u_{\text{ov}}^2 + u_{\text{an}}^2} \quad (3)$$

kde  $u_{\text{ov}}$  je nejistota vzorkování a  $u_{\text{an}}$  je nejistota analýzy. Rovnice (3) vychází z pojetí používaného v dokumentu Eurachem<sup>5</sup>, že měření se skládá ze dvou složek, a to odběru vzorku a analýzy.

Závěrem této kapitoly ještě zmíníme, že přestože je možné uvádět výsledek a nejistotu několika způsoby, nejčastější je uvádění výsledku  $x$  spolu s rozšířenou nejistotou  $U = k \cdot u_c$  vypočtenou s použitím koeficientu rozšíření  $k = 2$  (což odpovídá konfidenční úrovni přibližně 95 %). Doporučuje se následující forma zápisu výsledku: ( $x \pm U$ ) (jednotek).

## 6. Řízení kvality

Po provedení validace nebo verifikace zaváděného měřicího postupu je v laboratoři během jeho používání nutné poskytovat průběžně doklady o tom, že celý postup má trvalé stabilní hodnoty výkonnostních validačních parametrů a hodnotu nejistoty měření, které byly stanoveny při validaci. K tomu slouží právě řízení kvality (angl. quality control, QC), které lze rozdělit na opatření vnitřního řízení kvality a opatření vnějšího řízení kvality.

Mezi nejčastější nástroje vnitřního řízení kvality se řadí analýzy kontrolních vzorků, slepých vzorků a duplikátní analýzy reálných vzorků, jejichž výsledky se obvykle vynášejí do regulačních diagramů. V oblasti stanovení kovů lze za poměrně nízké náklady používat jako kontrolní vzorky maticové CRM povrchových či odpadních vod. Příkladem mohou být CRM od kanadského výrobce Envi-

ronment and Climate Change, který nabízí poměrně širokou škálu CRM s certifikovanými hodnotami koncentrací řady kovů na hladinách jednotek, desítek a stovek  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Nejrozšířenějším typem regulačních digramů jsou ty, které navrhl Walter A. Shewhart a jejich teoretické základy, implementaci v laboratoři a interpretaci dobře popisuje příručka Nordtest s téměř pohádkovým názvem Trollbook<sup>26</sup>. Nicméně v současnosti platným normativním dokumentem pro oblast Shewhartových regulačních diagramů je ČSN ISO 7820-2 (cit.<sup>27</sup>), jež nahradila oblíbenou normu ČSN ISO 8258. Regulační diagramy a v nich rozhodující regulační meze se obvykle konstruují s využitím statistického zpracování (aritmetického průměru a výběrového odhadu směrodatné odchylky) dostatečně velkého množství výsledků získaných za vhodné dlouhou dobu. Další způsob určení regulačních mezí může vycházet z požadavků zákazníka či legislativy nebo může být postaven na cílové nejistotě měření<sup>28</sup>. Průběžným vyhodnocováním regulačních diagramů je možné posoudit a rozhodnout, zda výsledky naměřené laboratoří jsou vyhovující a je možné je předat zákazníkovi, nebo je nutné analýzu opakovat a případně upravit podmínky měření. Je třeba ještě zmínit vhodnou četnost kontrolních vzorků pro vnitřní QC. Obvykle se udává, že série každých 20 vzorků by měla obsahovat alespoň 1 kontrolní vzorek. U jednoduchých metod s vysokým počtem vzorků může být četnost kontrolních vzorků i nižší. Naopak u složitých matic v případě např. stopové analýzy se doporučuje četnost kontrolních vzorků vyšší.

Vedle opatření vnitřního řízení kvality se provádějí i opatření vnějšího systému řízení kvality – mezilaboratorní porovnání zkoušek (MPZ) či mezilaboratorní porovnávání odběrů vzorků. Z několika druhů MPZ se v rámci vnějšího systému řízení kvality uplatňuje téměř výlučně zkoušení způsobilosti. Laboratoř si u poskytovatele zkoušení způsobilosti (je-li to možné, tak akreditovaného<sup>29</sup>) objedná službu posouzení své výkonnosti spočívající v dodání vzorku či vzorků a nezávislého vyhodnocení a porovnání výsledků, které laboratoř poskytovateli po analýze zašle. Nejčastější způsob posouzení úspěšnosti v tomto MPZ je tak zvané z-skóre ( $z$ ) uvedené v rovnici (4), které však nebere v úvahu nejistotu měření laboratoře:

$$z = \frac{(x - X)}{\sigma} \quad (4)$$

ve které  $x$  je výsledek uváděný laboratoří,  $X$  je vztažná hodnota,  $\sigma$  představuje směrodatnou odchylku pro posuzování způsobilosti. Způsoby určení vztažné hodnoty a směrodatné odchylky pro posuzování uvádí podrobně norma ČSN ISO 17043 (cit.<sup>29</sup>). Výkonnost laboratoře lze považovat za vyhovující, dosáhne-li z-skóre v intervalu  $-2$  až  $2$ . Z důvodu zahrnutí nejistoty do posuzování někteří poskytovatelé zkoušení způsobilosti přistupují i k vyhodnocení dalších kritérií, zejména zeta-skóre či  $E_n$  čísla<sup>30</sup>. Velmi důležitou otázkou je volba vhodného zkoušení způsobilosti<sup>31</sup>. V některých případech, které se při analýze kovů ve vodách téměř nevyskytují, si laboratoře mohou uspořádat vlastní porovnání výsledků mezi sebou. V tomto

případě je však nezbytné splnit řadu požadavků, jejichž přehled včetně stručného návodu, jak takové porovnání uspořádat, lze najít v literatuře<sup>32</sup>.

Neméně důležitou oblastí vnějšího řízení kvality je mezilaboratorní porovnání odběrů vzorků. Přestože se jedná o poměrně komplikovanou záležitost, několik akreditovaných poskytovatelů zkoušení způsobilosti nabízí toto porovnání i v oblasti analýzy vod. Tato problematika má v České republice díky finanční podpoře ze strany Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví v rámci Programu rozvoje metrologie téměř patnáctiletou historii s veřejně dostupnými výstupy zaměřenými nejen na nezávislé posuzování odběrů vzorků různých environmentálních matric, ale i vyhodnocení nejistoty měření včetně nejistoty odběru vzorků<sup>33,34</sup>.

## 7. Závěr

Sledování kvality vody je v Evropské unii detailně popsáno a regulováno několika směrnici Evropské komise<sup>35,36</sup>, což podtrhuje význam, který je v Evropě na sledování kvality nejen pitné vody kladen. Zatímco analýzy složek o vyšších koncentracích nečiní vesměs laboratorním problémy, dosažení požadovaných parametrů kladených na laboratoře v oblasti analýzy stopových koncentrací jak kovů, tak i řady organických látek je stále řešenou záležitostí i v dnešní době. K posouzení spolehlivosti výsledku získaného konkrétním postupem měření může laboratoř použít tři základní pilíře: metrologickou návaznost, validaci postupu měření a nejistotu měření. Následné průběžné hodnocení se pak provádí pomocí opatření vnitřního a vnějšího řízení kvality. Všechny tyto nástroje hrají důležitou roli při posuzování laboratoře zákazníky, orgány státní správy či během procesu akreditace laboratoře.

*Publikace vznikla s podporou grantu „Epidemiologie vancomycin-rezistentních enterokoků v České republice: One Health Concept“ (NV18-05-00340, Ministerstvo zdravotnictví ČR).*

## LITERATURA

1. ČSN EN ISO 9000:2016 *Systémy managementu kvality – Základní principy a slovník*. ÚNMZ Praha, 2016.
2. Vilímc J., v knize: *Management kvality v analytické a klinické laboratoři*, kap. 9 (Chromý V., ed.). Spektroskopická společnost Jana Marka Marci pro Ústav chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity, Praha 2009.
3. ČSN EN 45001:1989 *Všeobecná kritéria pro činnost zkušebních laboratoří*. ČNI, Praha 1991.
4. ČSN EN ISO/IEC 17025:2001 *Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří*. ČNI, Praha 2001.
5. ČSN EN ISO/IEC 17025:2018. *Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří*. ÚNMZ Praha, 2018.
6. TNI 01 0115:2009. *Mezinárodní metrologický slovník – Základní a všeobecné pojmy a přidružené termíny (VIM)*. ÚNMZ Praha, 2009.
7. <https://www.iso.org/committee/52994/x/catalogue/p/0/u/1/w/0/d/0>, staženo 10. 4. 2021.
8. Seidlerová J.: Aplikace atomové absorpční spektrometrie. V: Sborník přednášek z kurzu Atomová absorpční spektrometrie, 2. upravené vyd. (Václav Helán, ed.). 2 Theta, Český Těšín 2003.
9. Milde D. (ed.): *Kvalimetrie 25: Nejistota vzorkování*. Eurachem-ČR, Ústí nad Labem 2020.
10. Magnusson B., Krysell M., Sahlin E., Näykki T.: Nordtest technical report 604. Uncertainty from sampling, 2. vyd. Nordtest, Taastrup 2020.
11. Linsinger T.: Prolonging the validity of reference material certificates. ERM application note 7. European Commission – Joint Research Centre, Geel, Belgium (2019). [https://crm.jrc.ec.europa.eu/graphics/cms\\_docs/erm7\\_english.pdf](https://crm.jrc.ec.europa.eu/graphics/cms_docs/erm7_english.pdf), staženo 28. 5. 2021.
12. Horáková M. a 11 spoluautorů: *Analytika vody*, 2. vyd. VŠCHT Praha, Praha 2012.
13. Baird R. B., Eaton A. D., Rice A. W. (ed.): *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23. vydání. American Public Healths Association, Washington 2017.
14. ČSN EN ISO 11885 *Jakost vod – Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)*. ÚNMZ Praha 2009.
15. ČSN ISO 8288 *Jakost vod – Stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova. Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie*. ÚNMZ Praha 1995.
16. ČSN EN ISO 17294-2 *Kvalita vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 2: Stanovení vybraných prvků včetně izotopů uranu*. ÚNMZ Praha 2017.
17. Milde D. (ed.): *Kvalimetrie 23: Měření v chemii. Stručný přehled metrologie v chemii*. Eurachem-ČR, Ústí nad Labem 2018.
18. Pokyny pro management počítačů a softwaru v laboratořích se zřetelem k normě ISO/IEC 17025:2005. EUROLAB Technická zpráva č. 2/2006. Dostupné z: <http://www.eurolab.cz/data/dokumenty/EUROLABTZ2.pdf>. Staženo 31. 5. 2021.
19. Eckschlager K.: *Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis*. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1969.
20. TNI 01 4109–3:2011 *Nejistoty měření – Část 3: Pokyn pro vyjádření nejistoty měření (GUM:1995) (Pokyn ISO/IEC 98-3)*. ÚNMZ Praha 2011.
21. Suchánek M., Milde D. (ed.): *Kvalimetrie 19: Stanovení nejistoty analytického měření*. Pokyn EURACHEM/CITAC, 4. české rozšířené vyd. EURACHEM-ČR, Praha 2014.
22. Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E.: *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Nordtest technical report 537, 4. vyd. Nordtest, Taastrup 2017.
23. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Eurolab Technical report 1/2007 (březen 2007). <https://www.eurolab.org>

- pubs-techreports, staženo 24. 8. 2021.
24. Barwick V. J., Ellison S. L. R.: *VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles. Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data*. LGC Limited, Teddington 2000.
  25. Dede Ö. T.: *Anal. Methods* 8, 5087 (2016).
  26. Magnusson B., Hovind H., Krysell M., Lund U., Mäkinen I.: *Handbook – Internal Quality control*. Nordtest technical report 569, 5. vyd. Nordtest, Taastup 2018.
  27. ČSN ISO 7820-2. *Regulační diagramy – Část 2: She-whartovy regulační diagramy*. ÚNMZ Praha, 2018.
  28. ČSN P ISO/TS 13530:2010. *Jakost vod – Návod na řízení kvality chemického a fyzikálně chemického rozboru vod*. ÚNMZ Praha, 2010.
  29. ČSN EN ISO/IEC 17043:2010. *Posuzování shody – Všeobecné požadavky na zkoušení způsobilosti*. ÚNMZ Praha, 2010.
  30. ČSN ISO 13528:2017. *Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáním*. ÚNMZ Praha, 2017.
  31. Metodický list 14 – Eurachem Leaflet: Výběr správného programu zkoušení způsobilosti pro moji laboratoř Eurachem-ČR 2015. <http://www.eurachem.cz/metodicke-listy.php>, staženo 1. 6. 2021.
  32. Milde D., Klokočnicková E., Nižnanská A.: *Accredit. Qual. Assur.* 26, 17 (2021).
  33. Vybrané výstupy z Programů rozvoje metrologie. <https://www.unmz.cz/metrologie/rozvoj-v-metrologii/program-rozvoje-metrologie/vybrane-vystupy-z-programu-rozvoje-metrologie/metrologie-v-chemii>, staženo 1. 6. 2021.
  34. Nižnanská A.: *Metrologie* 29, 15 (2020).
  35. Směrnice komise (EU) 2015/1787 ze dne 6. října 2015, kterou se mění přílohy II a III směrnice Rady 98/83/ES o jakosti vody určené k lidské spotřebě.
  36. Směrnice komise 2009/90/ES ze dne 31. července 2009, kterou se podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod.
- D. Milde** (*Department of Analytical chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc*): **Metrological Aspects in Analytical Chemistry: Determination of Metals in Waters**
- The monitoring of water quality in the EU is described in detail and regulated by Directives of the European Commission and the Parliament, which underlines the importance of the quality of water (both potable and non-potable). Analysis of trace concentrations of contaminants in water, including metals, still presents challenges to demonstrate the quality and comparability of results. The article provides a detailed overview of the procedures that laboratories can use to assess the reliability of the results obtained by a particular measurement procedure. Emphasis is placed on three basic pillars: metrological traceability, validation and measurement uncertainty. Subsequently continuous evaluation is carried out using internal and external quality management measures. Regional aspects specific for the Czech Republic are also mentioned.
- Keywords: metrology in chemistry, reliability of results, measurement uncertainty, metals
- Milde D.: *Chem. Listy* 116, 4–10 (2022).
  - <https://doi.org/10.54779/chl20220004>
- Acknowledgements*  
This work was supported by the grant from the Ministry of Health of the Czech Republic (NV18-05-00340).