

EDITOR: **David Milde**

# **KVALIMETRIE**

## **25. Nejistota vzorkování**



**Eurachem-ČR**

Řada příruček pro laboratoře

První část:

**Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků Příručka metod a přístupů**

Přeloženo z: Measurement uncertainty arising from sampling, 2<sup>nd</sup> edition in English, Eurachem/CITAC Guide, 2019, ISBN 978-0-948926-35-8.

Překlad zohledňuje errata ze 3.4.2020 dostupná na webových stránkách [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

Překlad: David Milde, Zbyněk Plzák a Jan Vilímeč

Druhá část:

**Nejistota měření ukazatelů environmentálních matic zahrnující nejistotu vzorkování**

Autorský kolektiv: doc. Ing. David Milde, Ph.D., Ing. Alena Nižnanská

Editor: David Milde

Poděkování za finanční podporu patří MŠMT v rámci projektu LTV20008 a ÚNMZ v rámci projektu PRM 2020 VII/6/20.

Vydal Eurachem-ČR, z.s., Pasteurova 3544/1, 400 01 Ústí nad Labem, jako 25. publikaci v řadě příruček KVALIMETRIE.

První vydání, Ústí nad Labem 2020

Copyright © Eurachem-ČR 2020

Copyright © 2019, autorská práva k Pokynu Eurachem/CITAC jsou majetkem přispívajících autorů

**ISBN 978-80-86322-13-1**

---

# KVALIMETRIE

25

1. část

**Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků  
Příručka metod a přístupů**

Pokyn Eurachem/CITAC

---





## Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků Příručka metod a přístupů

Druhé vydání (2019)

Na přípravě se podíleli  
Eurachem, EUROLAB, CITAC, Nordtest a  
RSC Analytical Methods Committee

### Editoři

Michael H Ramsey (University of Sussex, UK),  
Stephen L R Ellison (LGC, UK)  
Peter Rostron (University of Sussex, UK)

### Složení pracovní skupiny\*

#### Členové Eurachem

Michael H Ramsey (předseda)	University of Sussex, UK
Stephen L R Ellison (tajemník)	LGC, UK
Paolo de Zorzi	ISPRA (Italian National Institute for Environmental Protection and Research), Italy
Pentti Minkkinen	LUT University, Finland
Eskil Sahlin	RISE (Research Institutes of Sweden), Sweden
Silke Richter	BAM, Germany
Alex Williams	UK

#### Členové EUROLAB

Irache Visiers	Applus
Ruediger Kaus	Eurolab DE

#### Členové CITAC

Ilya Kuselman	Independent Consultant on Metrology, Israel
Jorge Eduardo S. Sarkis	Institute of Nuclear and Energy Research, Brazil

#### Zástupce Nordtest

Bertil Magnusson	Trollboken AB, Sweden
------------------	-----------------------

#### Zástupci RSC AMC

Peter Rostron	RSC, UK
Roger Wood	RSC, UK

\*V době schvalování dokumentu

### Poděkování

Tato publikace byla vytvořena v letech 2017-2019 především členy společné pracovní skupiny Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC (složení viz pravý sloupec). Editoři tímto děkují za odborné rady, komentáře a podporu všem jednotlivcům a společnostem podílejícím se na této publikaci. Přípravu této příručky zčásti podpořil Analytical Methods Trust.

Tato publikace by měla být citována následovně:

M. H. Ramsey, S. L. R. Ellison a P. Rostron (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Second Edition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8). Dostupné z <http://www.eurachem.org>



### Předmluva

Nejistota měření je jedním z nejdůležitějších parametrů, které popisují kvalitu měření. Nejistota totiž zásadním způsobem ovlivňuje rozhodnutí založená na výsledku měření. Právě postupy pro odhad nejistot pocházejících z analytické části měření zaznamenaly značný pokrok. Dnes jsou k dispozici pro tento účel podrobné směrnice [1]. Měření však prakticky vždy zahrnuje i odběr **vzorku**. Analyzovat celý objem materiálu (**vzorkovaný objekt**) za účelem jeho popsání je totiž zpravidla nemožné. Pokud je cílem měření odhad koncentrace analytu ve vzorkovaném objektu (části materiálu reprezentované vzorkem), pak musí nejistota spojená s procesem odběru vzorku nevyhnutelně přispívat k nejistotě uváděného výsledku. Je stále více zřejmé, že odběr vzorků často přispívá k nejistotě více než ostatní faktory a vyžaduje tudíž odpovídající řízení a správu. Proto musí být vyhodnocena nejistota vyplývající z odběru vzorků. I když současné směrnice označují vzorkování jako možný příspěvek k nejistotě výsledku, nejsou postupy pro odhad výsledné nejistoty dostatečně rozpracovány a je zapotřebí konkrétní směrnice.

Z historického hlediska byl vědci vždy kladen hlavní důraz na měření prováděná v laboratořích a odběr vzorků byl prováděn odděleně mimo jejich zodpovědnost jinými pracovníky, často z jiných organizací. Analytici v laboratořích pak mají značně omezené znalosti procesu odběru vzorků. Nástup analytických technik *in situ* zpravidla umožňuje analytikům provádět měření v kontaktu se vzorkovaným materiálem přímo v terénu. Příkladem jsou procesní analýzy v průmyslové výrobě a měření *in situ* kontaminovaných půd. Umístění analytického senzoru v takových případech zahrnuje i odběr vzorků, díky čemuž analytik nejen chápe všechny fáze měření včetně odběru vzorků, ale je za ně i odpovědný. Znalost celého procesu je důležitá bez ohledu na rozdělení úkolů. Jelikož analýza i odběr vzorků přispívají k nejistotě výsledku, je třeba pro její správný odhad rozumět celému procesu. Relativní úsilí při odběru vzorků a analýze lze navíc optimalizovat jen tehdy, rozumíme-li dostatečně oběma procesům.

V případě, kdy jsou za různé fáze procesu odpovědní různí pracovníci, musí mezi všemi zúčastněnými fungovat dobrá komunikace. Ti, kdo navrhnou odběr vzorků a analytici v laboratořích, proto musejí optimalizovat celý proces měření a navrhnout strategii pro odhad nejistoty. Obě strany musejí se zákazníkem diskutovat cíle měření. Pro zajištění spolehlivých rozhodnutí na základě výsledků měření je třeba, aby všechny tři strany postupovaly podle směrnic vydaných příslušným správním orgánem. Zúčastněné strany musejí tato rozhodnutí opírat o spolehlivé odhady celkových nejistot včetně nejistot vyplývajících z odběru vzorků. I když žádné obecné směrnice nemohou ve složitých a kritických případech nahradit expertní znalosti, popisuje tato příručka metody pro spolehlivé stanovení odhadu nejistot pramenících z odběru vzorků v rámci většiny analytických měřicích systémů.

Od uveřejnění 1. vydání této příručky v roce 2007 došlo k řadě důležitých změn, které jsou zahrnuty do tohoto 2. vydání. Jedná se o tyto:

- Vyjadřování nejistoty měření jako faktoru nejistoty ( $FU$ ), kdy rozdělení četnosti popisující nejistotu odběru vzorku je blíže log-normálnímu než normálnímu rozdělení a také použití ‚faktorů nejistoty‘ v bilanci nejistot.
- Použití nevyvážené strategie k odhadu nejistoty nákladově efektivněji než lze dosáhnout použitím vyvážené ‚duplikátní‘ strategie.
- Aktualizaci definic a literárních odkazů na současné mezinárodní dokumenty a literaturu včetně aplikací těchto metod na měření na místě a *in-situ*, která jsou prováděna jak v makro, tak i mikro měřítku.

### Souhrn

Cílem této příručky je popis různých metod pro odhad nejistoty měření, zvláště pak nejistoty způsobené vzorkováním a fyzikální přípravou vzorků. V případě, kdy definujeme měřenou veličinu spíše na základě koncentrace analytu v části materiálu reprezentované vzorkem než na základě vzorku dodaného do laboratoře, je k popisu všech kroků nutný pohled na proces měření a analýzy jako na celek. Příručka na začátku vysvětluje význam znalosti celkové nejistoty měření pro správnou interpretaci výsledků a posouzení vhodnosti měření pro daný účel. Pokrývá celý proces měření, definuje jednotlivé dílčí kroky spolu s popisem důsledků a chyb, které způsobují nejistotu celkového výsledku měření.

Popsány jsou dva hlavní přístupy pro odhad nejistoty pramenící z odběru vzorků. Při empirickém přístupu se provádějí opakované odběry vzorků a jejich analýza za různých podmínek pro kvantifikaci nejistoty (a obvykle i některých jejích složek) a pro kvantifikaci vlivů způsobených různými faktory, jako jsou heterogenita ve vzorkovaném objektu či odchylky při aplikaci jedné nebo více technik odběru vzorků. Modelový přístup používá předdefinovaný model, na jehož základě se identifikují jednotlivé dílčí složky nejistoty, provede se odhad každé složky a jejich součet pro stanovení celkového odhadu. Pro odhad některých součástí nejistoty ze známých charakteristik složek složených z částic lze v tomto přístupu někdy použít modely, které nabízí teorie odběru vzorků.

Pro každý z těchto přístupů jsou uvedeny zpracované příklady z různých oblastí použití. Ty zahrnují sledování životního prostředí (půda a voda), potravin (během pěstování a zpracování) a krmiv pro zvířata. Odhad celkové nejistoty měření se pohybuje od několika procent po více než 80 % vztahených k měřené veličině. Příspěvek odběru vzorků k celkové nejistotě bývá jen výjimečně malý, často bývá hlavní složkou (může přesáhnout 90 % celkové nejistoty vyjádřené rozptylem). Pokud tedy usilujeme o zredukování celkové nejistoty k dosažení vhodnosti pro daný účel měření, nabízí se nutnost investovat ve větší míře do odběru vzorků než do chemické analýzy.

Problémy managementu zahrnují odpovědnost za kvalitu celého procesu měření, která vyžaduje zohlednit i odběr vzorků. Příručka poskytuje návod na výběr co nejvhodnějšího přístupu pro každou aplikaci podle toho, zda je dostatečná počáteční validace systému nebo zda je nutné provádět průběžný monitoring nejistoty pocházející ze vzorkování s využitím řízení kvality vzorkování. Zvýšené náklady související s odhadem nejistoty je třeba uvažovat v poměru k úsporám, kterých lze dosáhnout právě na základě znalosti nejistoty měření s větší spolehlivostí.

Tato příručka nemůže nikdy plně obsáhnout všechny detaily, a ač lze v přílohách najít popisy některých použitých statistických metod a zdroje podrobnějších informací, bude obzvláště ve složitějších situacích vždy zapotřebí expertní analýzy zkušeného odborníka. Příručka si klade za cíl být užitečným úvodem do tématu, doufáme nicméně, že může také povzbudit další výzkum pro vylepšení metod odhadů nejistot.



## OBSAH

Předmluva	i
Souhrn	ii
Seznam složených slov a zkratk	vi
<b>ČÁST 1 – Úvod a rozsah</b>	<b>1</b>
1 Úvod	1
1.1 Odůvodnění příručky	1
1.2 Cíl příručky	1
1.3 Použití k posouzení vhodnosti pro daný účel	1
1.4 Pro koho je publikace určena	2
1.5 Vztah této příručky k jiným publikacím	2
1.6 Použití příručky	3
2 Rozsah a oblast použití	3
3 Terminologie	4
<b>ČÁST 2 – Základní pojmy</b>	<b>5</b>
4 Vzorkování v rámci procesu měření	5
5 Nejistota měření	6
5.1 Definice nejistoty měření	6
5.2 Specifikace měřené veličiny	8
5.3 Chyba, preciznost a nejistota	9
5.4 Odběr a fyzikální příprava vzorku jako zdroje nejistoty měření	9
5.5 Zdroje nejistoty	10
5.6 Heterogenita jako zdroj nejistoty	10
5.7 Změny nejistoty v závislosti na koncentrace	11
<b>ČÁST 3 – Odhad nejistoty měření zahrnující i odběr vzorků</b>	<b>14</b>
6 Přístupy k odhadu nejistoty	14
7 Měřená veličina	15
8 Obecné provádění studií nejistoty odběru vzorků	15
9 Empirický přístup	15
9.1 Přehled	15
9.2 Zdroje nejistoty	16
9.3 Statistický model pro empirický odhad nejistoty	16
9.4 Empirický odhad nejistoty	17
9.5 Výpočet nejistoty a jejích složek	20
9.6 Alternativní empirické metody odhadu nejistoty	22

10	Modelový přístup	22
10.1	Modelování příčin a následků	22
10.2	Odhad nejistoty pomocí teorie vzorkování	22
<b>ČÁST 4 – Problémy managementu</b>		<b>27</b>
11	Odpovědnost za kvalitu vzorkování	27
12	Výběr přístupu k odhadu nejistoty	27
13	Řízení kvality odběru vzorků	28
13.1	Vztah mezi validací a řízením kvality	28
13.2	Metody pro interní řízení kvality vzorkování	29
14	Jak udávat a interpretovat nejistotu	30
14.1	Úvod	30
14.2	Rozšířená nejistota $U$	30
14.3	Vyjádření relativní nejistoty	31
14.4	Faktor nejistoty	31
14.5	Příspěvky nejistoty	31
14.6	Použitelnost odhadů	32
14.7	Jak interpretovat vyjádření nejistoty vůči mezím	32
15	Finanční náklady odhadu nejistoty vyplývající z odběru	33
16	Posouzení vhodnosti měření pro daný účel pomocí nejistoty	33
17	Důsledky pro plánování odběru a pro strategie měření	35
17.1	Odborné posudky a konzultace	35
17.2	Zamezení vychýlení vzorkování	35
17.3	Plánování odhadu nejistoty	35
17.4	Kritéria vhodnosti pro daný účel	36
17.5	Použití dat z předchozí validace	36
17.6	Přijatelnost nejistoty odběru	36
17.7	Odhad nejistoty pro měření na místě a <i>in situ</i>	36
Příloha A: Příklady		37
Příklad A1: Dusičnany v salátu pěstovaném ve skleníku		38
Příklad A2: Olovo v kontaminované ornici		43
Příklad A3: Rozpuštěné železo v podzemní vodě		52
Příklad A4: Vitamín A v dětské ovesné kaši obsahující ovoce a mleté cereálie		59
Příklad A5: Enzym v krmivu pro drůbež		75
Příklad A6: Kadmium a fosfor v zemědělské ornici – modelový přístup		78
Příloha B: Terminologie		87
Příloha C: Užitečné statistické postupy		95
C1	Odhad vychýlení mezi dvěma metodami vzorkování s použitím párových vzorků	95

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

C2 Další popis chyb vzorkování z teorie vzorkování	97
C3 Softwarové zdroje pro výpočty	100
Příloha D Alternativní experimentální plány pro empirický odhad nejistoty	101
1 Víceúrovňové plány pro odhad dalších složek vlivů	101
2 Zjednodušené a nevyvážené plány, pro snížení nákladů na realizaci	102
Příloha E Modifikace nejistoty vzorkování s použitím predikcí z teorie vzorkování	103
Použitá literatura	104

### Seznam složených slov a zkratk

ANOVA	analysis of variance	analýza rozptylu
AQC	analytical quality control	analytické řízení kvality
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures	Mezinárodní úřad pro váhy a míry
CEN	European Committee for Standardization	Evropský výbor pro normalizaci
CH	constitution heterogeneity	heterogenita složení
CRM	certified reference material	certifikovaný referenční materiál
CTS	collaborative trial in sampling	mezilaboratorní porovnání odběrů
df	degrees of freedom	stupně volnosti
DH	distribution heterogeneity	rozložení heterogeneity
FAPAS		obchodní název společnosti, zajišťující mezinárodní zkoušení způsobilosti
FSE	fundamental sampling error	základní chyba odběru
GEE	global estimation error	celková chyba odhadu
GFAAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry	atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kvyetou
GSE	grouping and segregation error	chyba způsobená seskupením a segregací
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement	Pokyn pro vyjádření nejistoty měření
HPLC	high performance liquid chromatography	vysokoučinná kapalinová chromatografie
IDE	increment delimitation error	chyba vymezení dílčího vzorku
IEC	International Electrotechnical Commission -	Mezinárodní elektrotechnická komise
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine	Mezinárodní federace klinické chemie a laboratorní medicíny
IPE	increment and sample preparation error	chyba dílčího vzorku a přípravy vzorku
ISO	International Organization for Standardization	Mezinárodní organizace pro normalizaci
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics	Mezinárodní unie pro čistou a užitou fyziku
IXE	increment extraction error	chyba extrakce dílčího vzorku
LOD	limit of detection	mez detekce
LOQ	limit of quantification	mez stanovitelnosti
MU	measurement uncertainty	nejistota měření
NIFES	National Institute of Nutrition and Seafood Research	Národní institut pro výživu a výzkum mořských produktů

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

NIST	National Institute of Standards and Technology	Národní institut pro standardy a technologie (USA)
OIML	International Organization of Legal Metrology	Mezinárodní organizace pro legální metrologii
PSE	point selection error	chyba výběru bodu
PME	point mineralisation error	chyba mineralizace bodu
PT	proficiency testing	zkoušení způsobilosti
QA	quality assurance	zajišťování kvality
QC	quality control	řízení kvality
RANOVA	robust analysis of variance	robustní analýza rozptylu
RSD	relative standard deviation	relativní směrodatná odchylka
RST	reference sampling target	referenční vzorkovaný objekt
SD	standard deviation	směrodatná odchylka
SPT	sampling proficiency test	zkoušení způsobilosti pro odběr vzorků
SS	sum of squares	suma čtverců
SWE	weighting error	chyba vážení
TAE	total analytical error	celková analytická chyba
TSE	total sampling error	celková chyba odběru vzorků

## ČÁST 1 – Úvod a rozsah

### 1 Úvod

#### 1.1 Odůvodnění příručky

Hlavním účelem měření je umožnit přijímat rozhodnutí. Spolehlivost těchto rozhodnutí pak záleží na znalosti **nejistoty** výsledků měření. Pokud se nejistota měření podcení, například nebere-li se v úvahu **odběr vzorků**, může dojít ke špatným rozhodnutím s velkými finančními důsledky. **Vhodnost** výsledků měření **pro daný účel** se může posoudit jen na základě spolehlivého odhadu jejich nejistoty. Z tohoto důvodu je nezbytné, aby pro odhad všech nejistot pramenících z různých částí procesu měření existovaly efektivní postupy. V úvahu se musí brát i nejistoty ze vzorkování a fyzikální přípravy vzorků. Posouzení, zda je analytický příspěvek nejistoty přijatelný, lze provést jen na základě znalosti nejistoty pocházející ze zbylé části procesu měření.

#### 1.2 Cíl příručky

**1.2.1** Cílem této příručky je vysvětlit smysl a praktické použití existujících metod odhadu nejistoty, která zahrnuje příspěvek odběru vzorků. Na rozdíl od jiných dokumentů či směrnic není snahou této publikace doporučení konkrétních vzorkovacích postupů, které jsou často předepsány v jiných dokumentech a nařízeních, ale spíše snaha o hodnocení nejistoty měření, která vzniká při použití jakéhokoliv postupu.

**1.2.2** Příručka si také klade za cíl objasnit význam vzorkování v rámci celkové bilance nejistot, a tudíž jeho význam pro spolehlivost následných rozhodnutí učiněných na základě výsledků měření. Kromě vysvětlení způsobu odhadu nejistoty se příručka zaměří na vysvětlení nutnosti zahrnout vzorkování do managementu celého procesu měření.

**1.2.3** Na rozdíl od předpokladů používaných často pro odhady nejistot analytických metod, neměl by se odhad nejistoty pro postup vzorkování jedné dávky materiálu automaticky používat v případě dalších dávek. Například v závislosti na vzorkovaném objektu se může stupeň **heterogenity** (tedy nehomogenity) podstatně změnit. Pro kontrolu a aktualizaci odhadu nejistoty po sobě jdoucích dávek bude zapotřebí rutinního sledování klíčových parametrů kvality vzorkování.

#### 1.3 Použití k posouzení vhodnosti pro daný účel

Jednou z hlavních výhod, kterou znalost nejistoty měření přináší, je možnost pro zúčastněnou stranu posoudit vhodnost měření pro daný účel. Řádná znalost **nejistoty vyplývající z odběru vzorku** má tedy automaticky být součástí posuzování vhodnosti pro daný účel měření. Důležité je to ze dvou důvodů. Za prvé se zajistí, že je odhad nejistoty každého měření realistický ve srovnání s optimální hodnotou nejistoty nutnou k přijímání spolehlivých rozhodnutí. Za druhé, pokud je požadována úroveň nejistoty vhodná pro daný účel měření, je nutno správně rozdělit úsilí (nebo výdaje) mezi fázi odběru vzorků a fázi analytickou tak, abychom získali požadovanou nejistotu co nejekonomičtěji. Tento přístup je rozpracován dále v kapitole 16, kde se zavádí kvantitativní přístup k posouzení vhodnosti pro daný účel na základě vyvažování nejistoty a celkových nákladů.

### 1.4 Pro koho je publikace určena

Tato příručka je určena především pro specialisty – plánovače vzorkování a analytické chemiky, kteří potřebují odhadovat nejistotu spojenou s výsledky svých měření. Ostatní zúčastněné strany by měly pro konkrétní použití vyhledat specialistu.

### 1.5 Vztah této příručky k jiným publikacím

**1.5.1** Současná praxe odhadování nejistot pro široký rozsah procesů měření vychází z publikace ‚Pokyn pro vyjádření nejistoty měření‘ (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement – GUM) [2], vydané v roce 2008 organizací ISO ve spolupráci s BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP a OIML. Publikace GUM definuje potřebné pojmy, stanoví obecné principy a popisuje postup použitelný v případech, kde existují adekvátní modely měřicího procesu. Aplikace těchto postupů na poli chemické analýzy byla v roce 1995 popsána v příručce Eurachem ‚Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement‘ [3], a dále pak rozšířena ve třetím vydání v roce 2012 [1] o použití dat z validace a dat o výkonnosti analytické metody. Další užitečné příspěvky k praktickému odhadování nejistoty analytických měření s použitím dat z mezilaboratorních studií vydaly Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry (AMC) v roce 1995 [4], a technická komise ISO TC/69 v roce 2017 [5]. Tato příručka pro odběr vzorků je v souladu s obecnými principy, ustanovenými v rámci Pokynu pro vyjádření nejistoty měření (GUM).

**1.5.2** Teorie odběru vzorků se výrazně rozvíjí nezávisle na analytické chemii a chemické metrologii. Kvalitu procesu odběru vzorků obecně řešila teorie vzorkování výběrem ‚správných‘ technik odběru vzorků, vhodných validačních postupů a školením osob provádějících vzorkování (tedy **vzorkařů**) k zajištění správné aplikace vzorkovacího postupu [6]. Předpokládá se pak, že vzorky budou reprezentativní a bez vychýlení a rozptyl bude možno předpovědět modelem.

**1.5.3** Alternativní možností je odhad nejistoty pro běžné materiály či **vzorkované objekty** během validace techniky odběru vzorku a následné potvrzení shody v praxi s pomocí průběžného řízení kvality. Tento přístup je ve větším souladu, s již existujícími postupy pro zbylé části procesu měření. Zajímavé je, že kvalita vzorkování je kvantifikovatelná pouze na základě měření prováděných na výsledných vzorcích.

**1.5.4** Techniky odběru vzorků byly zdokumentovány za účelem popisu doporučeného postupu pro odběr vzorků nesčetných druhů a typů materiálů a pro mnoho různých chemických složek. Tyto techniky se obvykle uvádějí ve směrnících nebo mezinárodních dohodách<sup>a</sup> [7]. Jen zřídka identifikují relativní příspěvky odběru vzorků a chemické analýzy k výsledné kombinované nejistotě<sup>b</sup>.

**1.5.5** Literatura již nyní nabízí mnoho teoretických a praktických pojednání o procesu odběru vzorků. Jak vysvětluje odstavec 1.2.1, tato příručka se tedy nesnaží o návrh dalších technik odběru vzorků, ale spíše o poskytnutí metodik pro kvantifikaci nejistoty, vázaných na použitou techniku odběru vzorku.

**1.5.6** Skupina Nordtest [8] připravila na základě této publikace příručku s postupy pro odhad nejistoty z odběru vzorků, která obsahuje další případové studie.

---

<sup>a</sup> Metody „výběrové přejímky“ jsou použity při odběrech vzorků z mnoha různých materiálů [7].

<sup>b</sup> Některé koncepty z teorie vzorkování mohou být upraveny a využity při odhadu nejistoty měření (odstavec 10.2).

### 1.6 Použití příručky

**1.6.1** Tento dokument shrnuje pojmy nutné pro porozumění nejistotě při odběru vzorků a obsahuje prakticky použitelné postupy. Zahrnuty jsou i problémy související s managementem, zajišťováním kvality a uváděním výsledků měření spolu s nejistotou. Ve 2. kapitole následuje definice rozsahu a oblasti použití, shrnuty jsou též všechny probrané postupy. Ve 3. kapitole je probráno názvosloví a v příloze B jsou definovány klíčové pojmy.

**1.6.2** Základní pojmy jsou probírány v kapitolách 4 a 5. Celý proces měření je shrnut v kapitole 4. Zahrnut je i výklad použité terminologie pro odběr vzorků a definovány jsou ty části procesu, které jsou pojednány detailněji. Nejistota měření a její zdroje se dále diskutují v kapitole 5.

**1.6.3** Kapitoly 6 až 10 se zabývají popisem metodologie pro odhad nejistoty a probírají různé varianty, respektive jejich přednosti. Kapitola 6 jsou shrnuje dva různé přístupy, které jsou obsáhle a do detailu popsány v kapitolách 9, respektive 10. Záměrem je spíše poskytnout širokou škálu možností, které lze použít v praxi, spíše než definovat konkrétní přístup.

**1.6.4** Problémy související s managementem a řízením kvality popisují kapitoly 11 až 13. Před uvedením vybraných postupů pro odhad nejistoty v kapitole 12 se velmi stručně diskutuje i odpovědnost za kvalitu procesu odběru vzorků (kapitola 11). Kapitola 13 popisuje použití a úlohu řízení kvality procesu odběru vzorků za účelem monitorování efektivity samotného odběru. V kapitole 14 je popsáno podávání zpráv a použití nejistoty a její dopad na spolehlivost následného rozhodování. Jak důležitým faktorem jsou náklady a výběr vhodných a zároveň úsporných metod pro odhad nejistoty vysvětluje kapitola 15. Znalost hodnoty nejistoty měření umožňuje posoudit vhodnost celého procesu měření a jeho částí vzhledem k účelu. Toto téma probírá kapitola 16.

**1.6.5** V přílohách pak naleznete řadu příkladů, detailní glosář pojmů a definic použitých v této příručce, několik důležitých statistických metod a uspořádání experimentů, diskusi o minimalizování nejistoty pramenící z odběru vzorků s použitím předpovědi na základě teorie vzorkování.

## 2 Rozsah a oblast použití

**2.1** Principy popsané v této příručce lze použít k odhadu nejistoty pro širokou škálu materiálů, s nimiž se provádějí analytická měření (například materiály plynné, kapalné a pevné). To se týká látek z životního prostředí (např. horniny, půda, voda, vzduch, odpady, biota), potravin, průmyslových materiálů (např. suroviny, procesní meziprodukty a výrobky), forenzních materiálů a farmaceutik. Tento přístup je aplikovatelný na odběr vzorků s použitím libovolného způsobu odběru vzorků, ať už jsou použity prosté či směsné vzorky při jednom či vícenásobných stanoveních.

**2.2** Příručka rozebírá odhad nejistoty s použitím i) opakovaného měření a odběru vzorků („empirický přístup“) a ii) s využitím modelu, založeného na identifikovaných ovlivňujících veličinách a teoretických úvahách („modelový přístup“).

**2.3** Diskutováno je i využití odhadu nejistoty při posuzování vhodnosti pro daný účel a při optimalizaci úsilí potřebného pro jednotlivé části procesu měření. Jsou popsány metody pro posuzování vhodnosti měření pro daný účel založené buď na podílu celkového rozptylu v procentech, nebo na rozboru nákladů a výnosů.



**2.4** Mikrobiologické vzorkování není v rámci této příručky podrobně diskutováno, ač se na něj zde popsané obecné principy vztahují. Probírán není ani odhad nejistoty v prostoru či čase, se zřetelem na lokalitu nebo velikosti oblasti s vysokou koncentrací analytu.

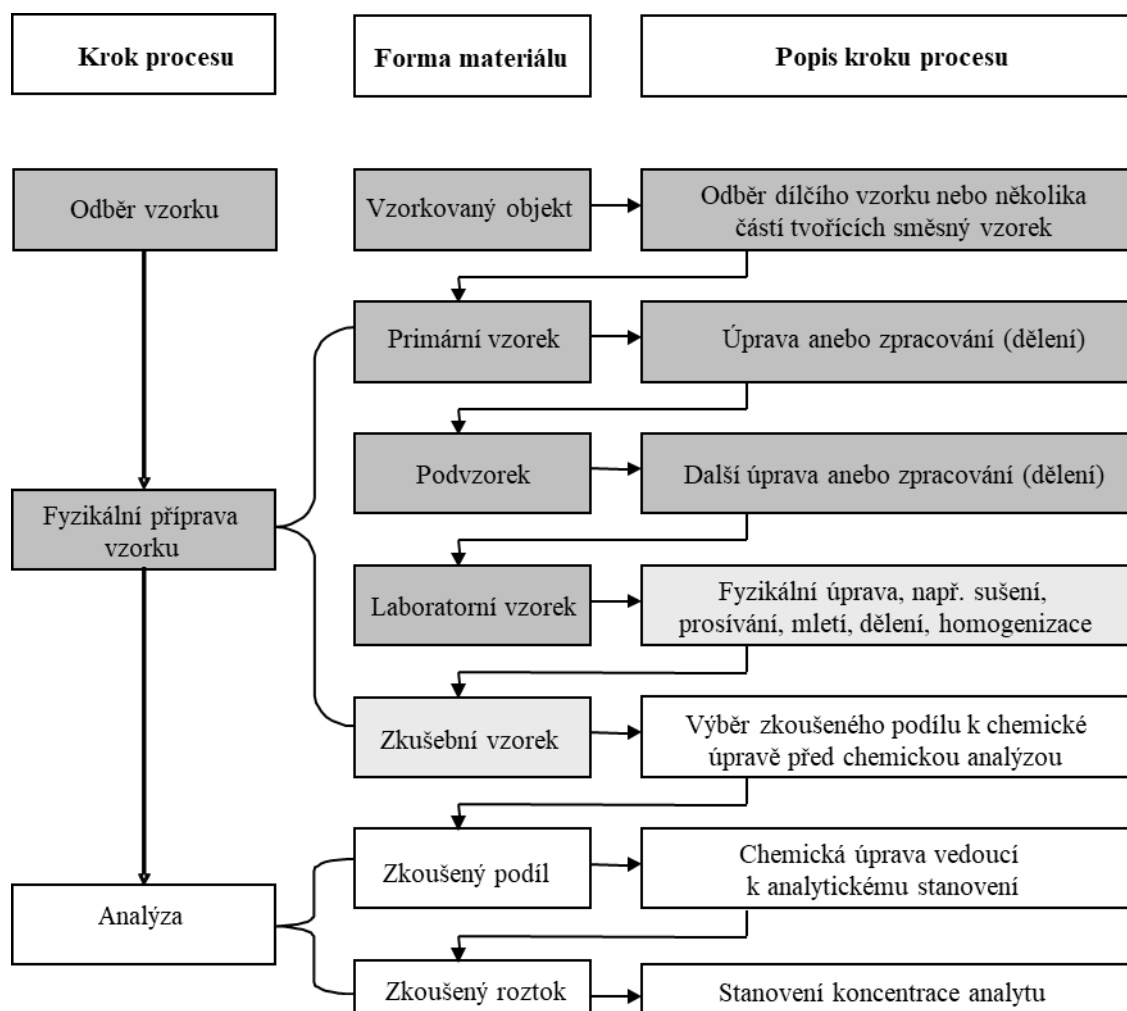
### 3 Terminologie

**3.1** Přesná definice mnoha termínů užitých v této příručce se mění v závislosti na oblasti použití. Úplný seznam termínů a jejich různé definice jsou uvedeny v příloze B. V této příručce byly zvoleny normativní definice každého pojmu, které by se obecně daly aplikovat ve všech oblastech použití. Tyto pojmy jsou uvedeny v příloze B a při prvním výskytu v textu se používá tučné písmo.

**3.2** Obecně se analytická chemie zabývá složením (vzorku). Měřená veličina tedy obvykle souvisí s množstvím nebo podílem analytu ve směsi. Vyjádřit to můžeme několika způsoby včetně (například) hmotnostního zlomku, objemového zlomku, zlomkem látkového množství (mol) a hmotností nebo množstvím látky na jednotku objemu. Široce přijímaný obecný termín, který zahrnuje všechny tyto způsoby však neexistuje. Proto je termín ‚koncentrace‘ v této příručce používán všeobecně a měl by být chápan tak, že se vztahuje na jakoukoliv míru podílu nebo množství. Pokud text vyžaduje vymezenou interpretaci, je použita ‚koncentrace‘ (například látková koncentrace) nebo je nahrazena konkrétním pojmem (například hmotnostním zlomkem).

## ČÁST 2 – Základní pojmy

### 4 Vzorkování v rámci procesu měření



Obr. 1. Schematický diagram typického procesu měření. Obrázek znázorňuje celý měřicí proces počínajíc primárním odběrem a končící analytickým stanovením. Proces obsahuje mnoho kroků včetně převozu a uchování vzorků – ne všechny se vždy v praxi uplatňují. Každý krok je příspěvkem k nejistotě měření. Tato příručka se soustřeďuje na procesní kroky odběru vzorků a **fyzikální přípravy** vzorků (šedá políčka), neboť krok poslední je dostatečně rozebrán v předchozí příručce [1]. Všimněte si, že u odběru vzorků probíhají dva kroky v laboratorním prostředí (světle šedá) a jsou proto často považovány za součást analytického procesu. Definice užitých termínů jsou v příloze B.

Vzorkovaný objekt je část materiálu v určitém čase, jež má vzorek (a tedy výsledek měření) reprezentovat. Vzorkovaný objekt je třeba definovat před návrhem plánu vzorkování. Může být definován předpisem, například jako celá várka, série či zásilka. Pokud se zajímáme o vlastnosti či charakteristiky (např. koncentrace analytu) materiálu v určitém místě či čase, pak jej lze považovat za vzorkovaný objekt. Pokud potřebujeme složení celé várky (např. u potravin), pak reprezentuje celá tato várka vzorkovaný objekt. V případě, že nám jde

o prostorovou (či dočasnou) odchylku koncentrace (např. při hledání hlavního zdroje kontaminace – tzv. „hot spot“ oblasti – v kontaminovaném materiálu), považujeme za vzorkovaný objekt každé místo, kde tuto koncentraci zjišťujeme. Každý vzorkovaný objekt vždy nevyhnutelně přináší s výsledkem měření i nejistotu.

Před samotným měřením jsou většinou **primární vzorky** vytvořeny z **dílčích vzorků**, zkombinovaných do **směsného vzorku**. Právě nejistota výsledku jednotlivého měření směsného vzorku, způsobená všemi přípravnými kroky, je předmětem našeho zájmu. Hodnota této nejistoty bude často ovlivněna počtem dílčích vzorků, které odebereme. To pak kontrastuje se situací, kdy odebereme několik samostatných primárních vzorků ( $n$ ) z různých částí vzorkovaného objektu a měříme je samostatně. Pokud k získání složení vzorkovaného objektu používáme střední hodnotu výsledků těchto samostatných měření, vypočítá se nejistota této střední hodnoty pomocí směrodatné odchylky průměru ( $s/\sqrt{n}$ ). Ta však není totožná s nejistotou jednoho měření, jejímž odhadem se zabývá tato příručka.

**4.1** Celý měřicí proces (obrázek 1) typicky začíná odběrem primárního vzorku ze vzorkovaného objektu. Před analytickým stanovením prochází výsledný vzorek jednou či více sériemi kroků. V případě, kdy se požadovaná analytická hodnota (tedy hodnota **měřené veličiny** nebo pravá hodnota) vyjadřuje na základě koncentrace analytu vzorkovaného objektu, přispívají všechny tyto kroky k nejistotě finálního výsledku měření. Příručka pro odhady analytických kroků v rámci procesu měření již existuje [1]. Zahrnuty jsou samozřejmě výběr zkoušeného vzorku, chemická úprava před procesem měření a analytické stanovení. Dále pak může být zahrnuta fyzikální příprava laboratorního vzorku za pomoci sušení, prosévání, mletí, dělení a homogenizace.

**4.2** Všechny rozdílné části materiálu z druhého sloupce na obrázku 1 se v praxi jednoduše nazývají „vzorky“. Při diskusi je jejich správné rozlišení velmi důležité, zvláště těch popisovaných v této příručce (šedá políčka na obrázku 1). Toto téma podrobněji rozebírá článek 5.2.

**4.3** Metody, které popisuje tato příručka, napomohou k určení rozhodujícího zdroje nejistoty spíše u odběru vzorků než v chemické analýze, avšak vždy nevysvětlí příčinu. V mnohých situacích je nicméně zásadním zdrojem nejistoty právě heterogenita vzorkovaného objektu, ať už v prostoru či v čase. K charakteristice variability, která přispívá k nejistotě, by bylo zapotřebí zvláštních studií. Pro účely této příručky je heterogenita vzorkovaného objektu brána jen jako jedna z příčin nejistoty finálního výsledku měření. V tomto případě se rozhoduje, zda může použití určité techniky odběru vzorků minimalizovat účinky heterogenity.

## 5 Nejistota měření

### 5.1 Definice nejistoty měření

**5.1.1** Nejistota měření (measurement uncertainty – MU) je pojem definovaný v metrologické terminologii [2] jako

*Parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje rozptýlení hodnot, které by mohly být důvodně přisuzovány k měřené veličině.*

Tato definice obsahuje několik důležitých rysů, které rozebereme v následujících odstavcích.

**5.1.2** ‚Parametr‘ může být například rozpětí, směrodatná odchylka, interval (např. konfidenční interval), nebo pološířka intervalu ( $\pm u$  značí pološířku intervalu), nebo jiná míra rozptýlení, například relativní směrodatná odchylka. Pokud se nejistota měření vyjadřuje směrodatnou odchylkou, je parametr obvykle označován symbolem  $u$  jako ‚standardní nejistota‘. Další formy vyjádření jsou uvedeny v kapitole 14.

**5.1.3** Nejistota je přidružena ke každému výsledku měření. Kompletní výsledek měření zpravidla zahrnuje vyjádření nejistoty ve formě  $x \pm U$ , kde  $x$  je výsledek měření a  $U$  vyjadřuje nejistotu (uvidíme, že symbol  $U$  má v této příručce svůj vlastní význam; značí totiž rozšířenou nejistotu – ta se bude probírat v kapitole 14). Takto vyjádřený výsledek uživateli napovídá, že hodnota měřené veličiny leží v rámci tohoto intervalu s přiměřenou spolehlivostí.

**5.1.4** Měřená veličina je jednoduše veličina jako délka, množství, koncentrace látky, která je předmětem měření. Výraz ‚hodnota měřené veličiny‘ je v klasické statistické terminologii úzce spojen s tradičním pojetím ‚pravé hodnoty‘. Z tohoto úhlu pohledu lze nejistotu též alternativně definovat<sup>3</sup> takto:

*Odhad připojený k výsledku zkoušky charakterizující rozsah hodnot, o kterém lze prohlásit, že v něm leží pravá hodnota.*

Výhoda této definice (bude označena jako definice statistická) je, že ji ti, kteří rozhodují, lépe chápou, neboť výraz ‚pravá hodnota‘ často považují za něco, co je předmětem zájmu pro jejich rozhodování. Nevýhodou pak je fakt, že samotnou pravou hodnotu znát nikdy nelze, což by vyžadovalo bližší vysvětlení.

**5.1.5** Na základě metrologické definice vyjadřuje nejistota ‚rozptýlení hodnot, které by mohly být důvodně přisuzovány k měřené veličině‘. Tato formulace je klíčová. Vyjádřena je zde skutečnost, že ač je nejistota přidružena k výsledku měření, musí stanovený rozsah souviset s možným rozsahem hodnot měřené veličiny. Měřená veličina by například mohla být celková hmotnost zlata v geologické usazenině. To se zcela liší od specifikace **preciznosti**, která by popisovala rozsah možných výsledků pozorovaných při opakovaných měřeních. Pro případ, kdy zjišťujeme ‚kde by mohla hodnota měřené veličiny být‘, předpokládá tato definice nejistoty, že analytik zvážil *všechny* vlivy, které by mohly ovlivnit výsledek měření. Tyto vlivy samozřejmě zahrnují příčiny náhodné odchylky jednoho měření od druhého v rámci měřicího cyklu. Je však podstatné zvážit také zdroje **vychýlení** (bias) během pokusu; tyto zdroje představují velmi často větší efekt než lze pozorovat u opakovaných samostatných měření. K vyjádření nejistoty měření totiž potřebujeme automaticky zahrnout příspěvek jak náhodných, tak systematických vlivů.

**5.1.6** Uvažme jednoduchý analytický příklad, kdy jediné měření koncentrace v pevné látce zahrnuje i extrakci materiálu, navažování, odměrné operace a možná i spektrometrii či chromatografii. Opakovaná měření poskytnou rozptýlené hodnoty díky náhodným změnám během těchto kroků. Všichni analytici ale vědí, že extrakce bývá málokdy úplná, že pro daný materiál povede neúplná extrakce logicky k nízkým výsledkům. I když se správná analytická praxe vždy snaží o zmenšení těchto vlivů na nevýznamné, určité vychýlení zůstane. Při

---

<sup>3</sup> ČSN ISO 3534-1, *Statistika - Slovník a značky. Část 1: Obecné statistické termíny a termíny používané v pravděpodobnosti*. ÚNMZ, Praha 2010.

vyjadřování nejistoty hodnoty měřené veličiny pak musí analytik brát v úvahu reálnou možnost vychýlení způsobenou těmito vlivy. (To se obvykle dělá tak, že se taková informace posuzuje jako rozsah výtěžností analytu, sledovaných na referenčních materiálech či při pokusech s přidavkem – spikování.)

**5.1.7** Stejně úvahy platí i v případě odběru vzorků. Je dobře známo, že různé vzorky odebrané z celkového materiálu vykazují kolísání hodnot, což je zřejmé u opakovaných měření. Též je dobře známo, že vzorkování může být vychýleno například při diferenčním odebrání materiálu, nesprávným časováním odběru vzorků v případech, kdy dochází k dočasným fluktuacím, nebo pro omezený přístup. Tyto vlivy ovlivní vztah mezi hodnotou měřené veličiny a pozorovaným výsledkem. I když je správná praxe ve vzorkování zaměřena na snížení těchto vlivů na nevýznamnou úroveň, pečlivé vyhodnocení nejistoty vždy počítá s možnostmi zbytkových systematických vlivů.

**5.1.8** Současná směrnice pro odhad nejistoty měření [2] objasňuje, že nejistota měření (článek 1 2.2 citace [2]) nezahrnuje ‚hrubé chyby‘ měření nebo ‚omyly‘ (blunders; článek 3.4.7 citace [2]). Vyloučeny jsou tedy například chyby při zápisech či hrubá porušení pravidel techniky odběru vzorku. Nicméně odběr vzorku může být příčinou vysoké hodnoty nejistoty (např. 80 % hodnoty koncentrace) prostě proto, že aplikujeme běžný měřicí postup na vysoce heterogenní materiál. I přes správně předepsané postupy bude vždy docházet k drobným odchylkám v provádění vzhledem k možným nejednoznačnostem v technice odběru vzorků a k jejím drobným úpravám, ke kterým dochází během reálných situací v terénu. Pečlivé vyhodnocení vhodnosti pro daný účel (viz kapitolu 16) určí, zda vysoká úroveň nejistoty vede k nepřijatelné úrovni spolehlivosti rozhodování.

## 5.2 Specifikace měřené veličiny

**5.2.1** Když se uživateli uvede hodnota koncentrace v celkovém vzorku ve formátu  $x \pm U$ , bude přirozeně interpretovat tento interval jako rozsah hodnot koncentrací v celém vzorkovaném objektu (např. v celé várce materiálu). Tato interpretace obsahuje předpoklad, že měřená veličina ‚je koncentrací (analytu) ve várce materiálu‘, a že nejistota zahrnuje i nutnou různorodost celé várky. Naproti tomu analytik zde může odkazovat na ‚koncentraci v analyzovaném laboratorním vzorku‘, což automaticky vylučuje odchylky v rámci více laboratorních vzorků. Jeden pohled tedy zjevně počítá s důsledky způsobenými odběrem vzorků, zatímco ten druhý nikoliv. Vliv na nejistotu samozřejmě může být značný. Z pohledu metrologie jsou oba názory odlišné proto, že bereme v úvahu rozdílné měřené veličiny. Jednou zvažujeme ‚koncentraci ve vzorkovaném objektu‘ a podruhé ‚koncentraci v laboratorním vzorku‘. Dalším příkladem může být srovnání ‚koncentrace znečištění v tovární výpusti v době odběru vzorků‘ s ‚průměrnou koncentrací znečištění během roku‘.

**5.2.2** Těmto nejednoznačným výkladům se lze vyhnout pouze řádnou specifikací měřené veličiny. Je zcela nezbytné, abychom udali veličinu (hmotnost, délka, koncentrace atd.). Stejně tak je důležité jasné vymezení rozsahu měření zahrnutím faktorů jako čas, místo či soubor, na který výsledek měření aplikujeme. Později budou diskutovány některé konkrétní příklady specifikace měřené veličiny a jejich důsledky na odhad nejistoty.

Nikdy se nelze při doslovné aplikaci postupu odběru vzorků zcela vyhnout nejednoznačnosti.

**5.2.3** Jestliže se připravuje směsný vzorek z několika dílčích vzorků ze vzorkovaného objektu a analyzuje se jako jeden primární vzorek, poskytuje toto jedno stanovení koncentrace analytu odhad hodnoty měřené veličiny (tedy průměrného složení objektu), viz kapitolu 4. Nejistota

této jedné hodnoty vyjadřuje nejistotu odhadu hodnoty měřené veličiny. Na druhé straně, pokud odebereme několik nezávislých primárních vzorků ze vzorkovaného objektu, každý analyzujeme jednou a spočítáme průměrnou hodnotu, vyjadřuje tato průměrná hodnota též odhad hodnoty měřené veličiny. Nejistota zde však nebude prezentovat nejistotu měření (vyjádřenou směrodatnou odchylkou  $s$ ), ale směrodatnou odchylku průměru (vyjádřenou jako  $s/\sqrt{n}$ ). Na rozdíl od nejistoty měření můžeme tuto nejistotu průměru snížit, když odebereme více primárních vzorků<sup>4</sup>, zatímco u nejistoty měření to není možné.

### 5.3 Chyba, preciznost a nejistota

**5.3.1** Nejistota též souvisí s pojmy přesnost, chyba, pravdivost, vychýlení a preciznost. Podrobněji se těmto vztahům věnují jiné příručky [1, 2]. Je však vhodné zopakovat některé důležité rozdíly:

- Nejistota vyjadřuje rozsah hodnot přiřazených na základě výsledku měření a jiných známých vlivů, zatímco chyba je definována jako prostý rozdíl mezi výsledkem a ‚pravou (nebo referenční) hodnotou‘. ‚Vychýlení‘ můžeme považovat za průměrnou chybu.
- Nejistota zahrnuje příspěvky všech vlivů, které mohou ovlivňovat výsledek (tedy jak náhodné, tak systematické chyby); preciznost zahrnuje pouze vlivy, které se mohou měnit během pozorování (tedy jen některé náhodné chyby).
- Nejistotu lze uplatňovat při správném provedení postupu měření a postupů pro odběr vzorků; neslouží k zahrnutí hrubých chyb operátora (viz odstavec 5.1.8).

### 5.4 Odběr a fyzikální příprava vzorku jako zdroje nejistoty měření

**5.4.1** Proces odběru vzorků zavádí nejistotu do výsledku měření všude tam, kde je cíl měření definován jako zjištění koncentrace analytu ve vzorkovaném objektu, a nikoliv pouze v laboratorním vzorku.

**5.4.2** Techniky odběru vzorků nemohou být dokonalé, protože nikdy nelze popsat všechny činnosti, které by měl vzorkař vykonat za všech možných okolností v reálném světě, v němž k odběru vzorků dochází. Přesné určení polohy místa pro odběr vzorku v prostoru (nebo čase) je možné jen velmi zřídka (místo a čas vyjádřené s přesností na milimetry a sekundy). Právě vzorkař musí přijímat tato rozhodnutí (nejlépe na základě objektivních kritérií). Protože je však heterogenita prostředí (v čase či prostoru) nevyhnutelná, ovlivní tato rozhodnutí odhadovanou koncentraci. Vyhodnocení zdrojů nejistoty je důležité pro návrh a zavedení metod pro odhad nejistoty měření. Například v případě **duplikátních vzorků** nemusí jejich odběr ze stejného místa ve stejný čas zohledňovat nejistotu měření, která skutečně existuje. Tomuto tématu se budeme věnovat dále v popisech metod odhadu (kapitoly 6 až 10) a v rámci různých příkladů z praxe (příloha A).

**5.4.3** Heterogenita vždy zvyšuje nejistotu. Kdyby byl vzorkovaný objekt zcela homogenní, byl by tento příspěvek nulový. Prakticky všechny materiály jsou však do určité míry heterogenní. Pokud zkoušený vzorek váží několik mikrogramů, můžeme téměř u každého materiálu očekávat nehomogenitu a krok odběru vzorku pak bude přispívat k nejistotě měření koncentrace analytu. Heterogenitu lze kvantifikovat samostatným pokusem. Pokud však určíme koncentraci analytu ve větším vzorkovaném objektu, je tato heterogenita jednou z příčin nejistoty měření (viz oddíly 4.3 a 5.6).

---

<sup>4</sup> Předpokládáme náhodné a nezávislé vzorky a nulové vychýlení.

**5.4.4** Podobná tvrzení platí i pro nejistotu vznikající při fyzikální přípravě vzorků (např. transport, uchovávání, drcení, dělení, sušení, prosévání a homogenizace), která se provádí po odběru a před chemickou přípravou zkušební vzorku (obrázek 1). Každý krok může vnést do procesu chyby mnoha různými způsoby, jako jsou ztráta analytu, ztráta jemných částic či kontaminace způsobená zařízením či předchozím vzorkem. Cílem používaných metod a prováděných školení by měla být redukce těchto chyb na minimum. Navíc je však nutno zavést postup pro odhad nejistoty konečného výsledku měření, která vyplývá ze všech těchto provedených kroků.

### 5.5 Zdroje nejistoty

**5.5.1** Nejistota měření vyplývá z mnoha příčin, které je možné dělit různými způsoby. Například příručka Eurachem pro stanovení nejistoty [1] dělí významné vlivy na odhad nejistoty do osmi hlavních kategorií. Do prvních dvou patří odběr vzorku a příprava vzorku. Konkrétní vlivy, identifikovatelné v rámci těchto dvou kategorií, jsou shrnuty v tabulce 1. Tyto vlivy by se daly v rámci modelového přístupu použít jako základ pro matematický model. Alternativně rozlišuje teorie vzorkování osm různých zdrojů chyb při vzorkování (tabulka 2); modelový přístup je může využít poté, co je každý z těchto zdrojů redukován na paletu příčinných faktorů. Další možností je uvažovat všechny kroky procesu měření (obrázek 1) jako zdroje nejistoty přispívající k nejistotě finálního měření. V této příručce vycházejí nejjednodušší návrhy studií ze skutečnosti, že nejistota vyplývá ze čtyř tříd vlivů (tabulka 3). Tyto třídy jsou považovány za zdroje nejistoty v rámci jednoduchého statistického modelu, což je v souladu se sdružováním zdrojů nejistot zmiňovaným v [1]. Jednoduše vzato lze toto dělení vyjádřit dvěma kategoriemi: ‚nejistota vyplývající z odběru vzorku‘ a ‚analytická nejistota‘.

**5.5.2** Důležitou vlastností těchto dělení do skupin je (nezávisle na sdružování a vyhodnocení) záměr zaručit, aby byly do odhadu nejistoty zahrnuty všechny významné vlivy. Při splnění tohoto požadavku lze pro odhad nejistoty použít libovolné kategorizační schéma. Schémata třídění v tabulce 2 a tabulce 3 berou v úvahu všechny v praxi důležité vlivy.

**5.5.3** Různé dělení zdrojů nejistot povede obecně k různým modelovým studiím a velmi často i k zásadně odlišným metodám hodnocení příspěvků nejistoty. Aplikace různých přístupů vede k podstatně nezávislým odhadům nejistoty. Pokud se tedy odhady nejistoty pro stejný systém zásadně liší, můžeme předpokládat, že metodiky některých studií jsou chybné (viz poznámku v [5]). Z toho vyplývá základní nutnost ověřování platnosti postupu. Pokud je to užitečné, doporučuje se tedy porovnávat odhady nejistoty vycházející z nezávislých postupů vyhodnocení, což slouží k validaci jednotlivých odhadů a k posouzení platnosti různých postupů.

### 5.6 Heterogenita jako zdroj nejistoty

**5.6.1** IUPAC v současnosti definuje homogenitu a heterogenitu jako ‚míru rovnoměrnosti rozložení vlastnosti nebo složky v daném množství materiálu‘ ([9], definice viz přílohu B). Takto definovaná heterogenita patří k nejdůležitějším příspěvkům nejistoty spojené s odběrem vzorků. Dílčí vzorky odebrané na různých místech vzorkovaného objektu budou mít rozdílné koncentrace analytu v heterogenním materiálu. Analytická koncentrace bude vykazovat rozdíly mezi vzorky, což se projeví jako příspěvek k pozorované variabilitě výsledků. Přesná závislost koncentrace na místě obecně není známa, takže není možné provádět korekce. Nejistota je tedy obsažena v každém výsledku či v průměru výsledných hodnot.

**5.6.2** IUPAC k výše uvedené definici dodává [9], že ‚míra heterogenity (opak homogenity) je určujícím faktorem chyby odběru‘. Tato poznámka jen dokládá důležitou roli heterogenity při odběru vzorků. Při běžném provádění odběru vzorků existují i jiné zdroje chyb a nejistot, které způsobí (neznámé) vychýlení nebo přídavné rozptýlení, jako například křížová kontaminace a nedokonalá stabilizace vzorků. Přesto zůstává heterogenita i její důsledky – třeba náhodná variabilita a vychýlení dané výběrem vzorku – největším problémem i u řádně prováděného odběru vzorků a obecně bude nejvýznamnějším zdrojem nejistoty.

**5.6.3** Pro materiály z částic se někdy používá alternativní definice homogenity – pokud jsou přítomny částičky různých látek, nemůže být tento materiál nikdy ‚homogenní‘ ve smyslu definice IUPAC. Směs, kde je pravděpodobnost přítomnosti rozdílných typů částic stejná v celém vzorkovaném objektu, by se dala v této souvislosti nazvat ‚homogenní‘. To znamená, že by očekávaná koncentrace měla být stejná ve všech vzorcích, odebraných z různých částí materiálu. I zde je však třeba přiznat, že částicová povaha materiálu způsobuje rozdíly mezi vzorky vzhledem k mírně odlišnému složení právě získaných dílčích vzorků. I za těchto podmínek je třeba brát heterogenitu (tak jak ji definuje IUPAC) v úvahu, neboť má vliv i za těchto okolností a stále tak přispívá k nejistotě.

### 5.7 Změny nejistoty v závislosti na koncentraci

Před výpočtem nejistoty, který je popsán v kapitole 6, je třeba vzít v úvahu změnu nejistoty v závislosti na koncentraci. Pokud se vyskytuje široký rozsah koncentrace, pak může nejistota (vyjádřená v jednotkách koncentrace) s koncentrací růst. Výpočty je pak vhodné provádět pro logaritmicky transformovaná data. Pokud je koncentrace analytu do desetinásobku meze detekce, není vhodné vyjadřovat nejistotu relativně. V případě, že je k dispozici velký počet duplikátních měření (např. > 50) je možné použít model nejistoty odběru vzorku jako funkci koncentrace [10, 11, 12]. V příkladech A1 a A4 je rozsah koncentrace úzký, takže jsou výpočty provedeny v jednotkách koncentrace, není tedy použita žádná transformace dat. V příkladu A2 je nejistota počítána jak pro data v jednotkách koncentrace, tak i po logaritmické transformaci a výsledky jsou porovnány. Výpočty v příkladu A3 jsou provedeny v absolutních jednotkách a v příkladu A5 v relativních jednotkách, tedy procentuálně. V praxi je obvykle obtížné vědět, jestli a jak se v závislosti na koncentraci mění nejistota a která metoda odhadu je proto vhodná.



## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka 1:** Možné zdroje nejistoty odběru a přípravy vzorků. Upraveno z citace [1]

Odběr vzorku	Příprava vzorku
– Heterogenita (či nehomogenita)	– Homogenizace anebo příprava podvzorku
– Vlivy strategie odběru vzorku (např. náhodný, stratifikovaný náhodný, proporcionální atd.)	– Sušení
– Vlivy pohybu vzorkovaného množství (zejména výběr hustoty)	– Mletí
– Fyzikální vlastnosti vzorku (pevný, kapalný, plynný)	– Rozpouštění
– Vlivy teploty a tlaku	– Extrakce
– Vlivy odběru vzorku na složení (např. různá adsorpce ve vzorkovacím systému)	– Kontaminace
– Příprava a uchování vzorku	– Derivatizace (chemické vlivy)
	– Chyby ředění
	– (Za)koncentrování
	– Speciační efekty

**Tabulka 2:** Možné zdroje nejistoty odběru vzorků v teorii vzorkování<sup>a</sup>

Zdroj	Popis
Základní chyba odběru (FSE)	Důsledek konstituční heterogenity (chemicky či fyzikálně odlišné částice)
Chyba způsobená seskupováním a segregací (GSE)	Důsledek distribuční heterogenity
Chyba výběru bodu v dlouhém rozsahu (PSE <sub>1</sub> )	Trendy napříč prostorem nebo časem
Pravidelná chyba výběru bodu (PSE <sub>2</sub> )	Pravidelně se opakující hodnoty napříč prostorem nebo časem
Chyba vymezení dílčího vzorku (IDE)	Identifikace správného vzorku k odběru. Bere v úvahu objemové možnosti správného zařízení pro odběr
Chyba odběru dílčího vzorku (IXE)	Nechtěné odstranění zamýšleného vzorku. Bere v úvahu tvar řezacích hran vzorkovacího zařízení
Chyba přípravy vzorku a dílčího vzorku (IPE)	<i>Kontaminace</i> (cizí materiál ve vzorku) <i>Ztráty</i> (adsorpce, kondenzace, srážení atd.) <i>Změna chemického složení</i> (konzervace) <i>Změna fyzikálního složení</i> (shlukování, dělení částic, vlhkost atd.) <i>Neúmyslné chyby</i> (záměna čísel vzorků, neznalost, nedbalost) <sup>b</sup> <i>Úmyslné chyby</i> (záměrné obohacování vzorku rudy, úmyslná chyba ve vymezení dílčího vzorku, padělání, atd.) <sup>b</sup>
Chyba vážení (SWE)	Důsledek chyby při vážení různých částí nestejnorožného směsného vzorku

<sup>a</sup> Toto dělení je v souladu s klasifikací podle Pierre Gy [13] a dalších (diskutováno dále v 10. kapitole),

<sup>b</sup> vyřazeny z odhadů nejistoty jako hrubé chyby [2]

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

**Tabulka 3:** Příspěvky nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu <sup>a</sup>	
	<i>náhodný</i> (preciznost)	<i>systematický</i> (vychýlení)
<i>Analýza</i>	Analytická variabilita (kombinace příspěvků na základě náhodných vlivů)	Analytické vychýlení (kombinovaný vliv více zdrojů vychýlení)
<i>Odběr vzorku</i>	Variabilita odběru vzorku (daná hlavně heterogenitou a odchylkami obsluhy)	<b>Vychýlení z odběru vzorků</b> (kombinovaný vliv výběru vzorku či odchylek obsluhy)

<sup>a</sup> Odlišení náhodných vlivů od systematických může záležet na kontextu. Systematické vlivy na měření v rámci jedné organizace (např. systematická chyba při analýze) lze považovat za vlivy náhodné tehdy, když se jedná o stanovení dohodnuté hodnoty v rámci zkoušení způsobilosti mezi více organizacemi.

## ČÁST 3 – Odhad nejistoty měření zahrnující i odběr vzorků

### 6 Přístupy k odhadu nejistoty

**6.1** V současnosti existují dva hlavní přístupy k odhadům nejistoty. První z nich, nazývaný ‚empirický‘, ‚experimentální‘, ‚retrospektivní‘ či ‚shora dolů‘, opakuje do jisté míry celý proces měření pro získání přímého odhadu nejistoty finálního výsledku měření. V této příručce budeme tento přístup nazývat přístupem empirickým. Druhý z nich, většinou nazývaný ‚modelový‘, ‚teoretický‘, ‚prediktivní‘ či ‚zdola nahoru‘ má za cíl kvantifikovat všechny zdroje nejistoty odděleně a zkombinovat je za pomoci daného modelu. Budeme jej tedy označovat za ‚modelový‘ přístup. Tyto přístupy se vzájemně nevylučují. Empirický přístup lze adaptovat k odhadům příspěvků jednoho či více vlivů nebo tříd vlivů na nejistotu. Oba přístupy zároveň lze v případě potřeby úspěšně aplikovat společně za účelem studování jednoho měřicího systému. Použitelnost obou přístupů zaleží na materiálu, který vzorkujeme.

**6.2** Pojetí této příručky je založeno na detailním popisu empirického přístupu. Ten je skutečně široce využitelný pro řadu měřicích systémů a aplikací (např. plyny, kapaliny, pevné matrice). Modelové přístupy jsou popsány pro specifické situace, na něž se vztahují (např. sypké materiály). Pro řadu měřicích systémů si rozebereme, jak lze při odhadování nejistot dosáhnout kombinací těchto rozdílných přístupů spolehlivější a méně nákladné odhady nejistoty. Toto dvojí pojetí má uživateli příručky umožnit volbu nejvhodnější metody odhadu nejistoty v závislosti na dané situaci. (Pokyny pro správnou volbu přístupu viz kapitola 1.)

**6.3** Literatura [5] uvádí, že modelové přístupy a typ empirické studie použité při mezilaboratorním porovnání jsou extrémny kontinua:

*Pozorovaná opakovatelnost měření či jinak odhadnutá preciznost se velmi často považují za separátní příspěvky nejistoty i v přístupu podle GUM. Stejně tak je před vyhodnocením reprodukovatelnosti měření nutné alespoň ověřit důležitost individuálních vlivů a provést jejich kvantifikaci. V praxi tak odhady nejistoty často využívají prvky obou extrémů.*

S ohledem na oba tyto extrémy je tedy důležité si uvědomit, že se jedná opravdu o krajní situace a že v praxi mnoho odhadů využívá prvky obou přístupů.

**6.4** Obecným cílem každého přístupu je získat dostatečně spolehlivý odhad celkové nejistoty měření. To nemusí nutně vyžadovat kvantifikaci všech jednotlivých zdrojů nejistoty, někdy postačí jen vyhodnocení kombinace vlivů. Pokud je však celková míra nejistoty neakceptovatelná (tzn. měření nejsou vhodná pro daný účel), je nutno podniknout kroky k jejímu snížení. Na druhou stranu, pokud operujeme se zbytečně malou nejistotou, může být žádoucí zvýšit analytickou nejistotu, a tak snížit náklady na analýzu. Metody pro modifikaci hodnot nejistoty jsou uvedeny v příloze E. V tomto stádiu je však zapotřebí vědět, která část obecného procesu měření poskytuje největší příspěvek k celkové nejistotě. Pak je nutné vyhodnotit individuální vlivy. Výhodou detailní včasné studie je dostupnost této informace, nevýhodou jsou vyšší náklady a možnost, že tato analýza byla zbytečná, bude-li později míra nejistoty přijatelná. Při plánování by se měla tudíž posoudit míra detailních informací potřebných pro odhad nejistoty a brát přitom v úvahu i pravděpodobnost, že detailní informace budou zapotřebí v budoucnosti pro další vývoj.

### 7 Měřená veličina

**7.1** V následující diskusi předpokládejme, že je měřená veličina průměrnou hodnotou reprezentující složení celého vzorkovaného objektu a že tuto veličinu odhadujeme pro celý proces odběru a analýzy vzorku. Zde navazujeme na definici měřené veličiny (oddíl 5.2) a na definici vzorkovaného objektu (oddíl 4.1).

### 8 Obecné provádění studií nejistoty odběru vzorků

**8.1** Analytická práce by se měla provádět v příslušném systému kvality, s použitím validovaných analytických metod, zkoušení způsobilosti, interního řízení kvality a v případě potřeby externího posuzování. Validacionní postupy by měly zahrnovat všechny kroky běžně prováděné v laboratoři (včetně odběru podvzorku ze zkušební vzorku) a měly by zahrnovat kontrolu analytického vychýlení pomocí certifikovaných referenčních materiálů či jiných metod odhadu analytického vychýlení [14]. Všimněme si, že metody pro odhad nejistoty, které jsou popsány v této příručce, lze též aplikovat na odhady nejistot spojených s odběrem podvzorků.

**8.2** Laboratoře provádějící chemické analýzy by měly udávat odhady koncentrací přesně v původní zjištěné podobě. Hodnoty by především neměly být cenzurovány, zaokrouhlovány či udávány jako ‚méně než daná mez‘, ať již se jedná o mez detekce (LOD) či o nulu. Neuvádění záporných hodnot či hodnot pod mezí detekce povede k podcenění nejistoty.

### 9 Empirický přístup

#### 9.1 Přehled

**9.1.1** Empirický přístup („shora dolů“) si klade za cíl získat spolehlivý odhad nejistoty, aniž by byly známy její jednotlivé zdroje. Spoléháme se zde na celkový odhad preciznosti pořízený buď interním měřením, nebo v rámci experimentů prováděných více organizacemi. Obecný typ zdroje nejistoty, například náhodné či systémové vlivy, je možné popsat. Tyto zdroje pak lze rozdělit na ty, které souvisejí s odběrem vzorků a na ty, které souvisejí s analýzou. Odhady velikosti těchto vlivů lze provést nezávisle na specifických vlastnostech měřicích metod čili nezávisle na **preciznosti odběru** (pro náhodné vlivy způsobené odběrem vzorků) či na vychýlení při analýze (pro systematické vlivy způsobené chemickou analýzou). Tyto odhady pak lze zkombinovat za účelem získání odhadu nejistoty výsledku měření. Tento přístup je detailně ilustrován na příkladech A1 až A4.

### 9.2 Zdroje nejistoty

**9.2.1** V úvahu lze vzít celkem čtyři hlavní zdroje chyb způsobující nejistotu měření. Patří sem náhodné chyby dané metodami pro odběr a analýzu a též systematické chyby způsobené těmito metodami. Tyto chyby jsou tradičně kvantifikovány jako preciznost odběru, preciznost analýzy, vychýlení vzorkování a systematická chyba (vychýlení) analýzy (tabulka 4). V případě, že se odděleně či v kombinacích kvantifikují chyby způsobené těmito čtyřmi zdroji, je pak možno odhadnout nejistotu měření, způsobenou těmito metodami. Pro odhad tří z těchto čtyř chyb existují dobře zavedené postupy. Preciznost (opakovatelnost) odběru či analýzy lze odhadnout duplikováním části (např. 10 %) vzorků, případně analýz. Lze přidat další příspěvky k nejistotě analýzy jako je rozptyl mezi dny a vychýlení analýzy. Tyto dodatečné příspěvky musí být odhadnuty odděleně. Například rozptyl mezi dny by se měl stanovit během validace analytické metody. Vychýlení analýzy lze odhadnout měřením celkového vychýlení na odpovídajícím certifikovaném referenčním materiálu (toto vychýlení lze pak přisoudit aktuálně zkoušenému materiálu) nebo jejím získáním na základě validace analytické metody.

**9.2.2** Postupy pro odhad vychýlení vzorkování zahrnují použití **referenčního vzorkovaného objektu** [15, 16] (ekvivalent referenčního materiálu při vzorkování). Eventuálně se využívají měření z mezilaboratorních porovnání odběrů, kde je neuvědomované vychýlení vzorkování způsobené každým účastníkem zahrnuto v odhadu nejistoty, založeném na celkové variabilitě [17] (oddíl 9.5). Odhadnout některé složky nejistoty spojené se systematickými vlivy sice může být náročné, tento odhad je však nejspíš zbytečný v situaci, kdy máme dobrý důkaz, že systematické vlivy jsou pod kontrolou či jsou zanedbatelné. Takový důkaz může být kvalitativní, kdy známe dopředu chemickou či fyzikální povahu vzorkovaného objektu, či kvantitativní, kdy jsou k dispozici informace z předešlých měření na kompletních várkách (viz příklady A3 a A4, příloha A).

**Tabulka 4:** Odhad příspěvků nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu	
	<i>náhodný</i> (preciznost)	<i>systematický</i> (vychýlení)
<i>Analýza</i>	<i>duplikátní analýzy poskytují preciznost za podmínek opakovatelnosti</i>	<i>např. data z validace nebo certifikované referenční materiály</i>
<i>Odběr vzorku</i>	<i>duplikátní vzorky</i>	<i>referenční vzorkovaný objekt, porovnání odběrů vedené více organizacemi</i>

Čtyři třídy vlivů přispívajících k nejistotě měření a metody pro jejich odhad.

### 9.3 Statistický model pro empirický odhad nejistoty

K návrhu zkušebních metod pro empirický odhad nejistoty je třeba mít statistický model, popisující vztah mezi měřenou a pravou hodnotou koncentrace analytu. Tento model pro náhodné vlivy bere v potaz jedno měření analytické koncentrace ( $x$ ) na jednom vzorku (směsném či jednoduchém) v rámci jednoho vzorkovaného objektu:

$$x = X_{skutečná} + \varepsilon_{odběru} + \varepsilon_{analýzy}$$

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

kde  $X_{skutečná}$  je pravá hodnota koncentrace analytu (vyjádřená jakkoliv), reprezentující vzorkovaný objekt (tedy ekvivalent pro hodnotu měřené veličiny). Příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{odběru}$ , zatímco celkový příspěvek chyby analýzy je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{analýzy}$ .

Při zkoumání jednoho vzorkovaného objektu (pokud jsou zdroje variability nezávislé) platí pro rozptyl měření  $\sigma^2_{měření}$

$$\sigma^2_{měření} = \sigma^2_{odběru} + \sigma^2_{analýzy}$$

kde  $\sigma^2_{odběru}$  je rozptyl mezi vzorky v rámci jednoho objektu (převážně způsobená heterogenitou analytu) a  $\sigma^2_{analýzy}$  je rozptyl mezi analýzami v rámci jednoho vzorku.

Při použití statistických odhadů výběrového rozptylu ( $s^2$ ) k aproximaci těchto parametrů dostaneme

$$s^2_{měření} = s^2_{odběru} + s^2_{analýzy}$$

Standardní nejistotu ( $u$ ) lze odhadnout pomocí  $s_{měření}$ , tedy výpočtem

$$u = s_{měření} = \sqrt{s^2_{odběru} + s^2_{analýzy}} \quad (1)$$

Rozptyl způsobený fyzikální přípravou vzorku může být zahrnut do rozptylu odběru vzorku nebo ho lze v případě potřeby vyjádřit zvláštním členem.

Při empirickém přístupu představuje  $s_{analýzy}$  pouze složku opakovatelnosti, může tak být  $s_{měření}$  podhodnocena, což je podrobně diskutováno v odstavci 9.4.4.

Při hodnocení více vzorkovaných objektů (což je doporučeno při odhadu nejistoty odběru, viz odstavec 9.4.2) musí být model rozšířen následovně:

$$x = X_{skutečná} + \varepsilon_{objektu} + \varepsilon_{odběru} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde výraz  $\varepsilon_{objektu}$  představuje rozptýlení koncentrace mezi objekty a má rozptyl  $\sigma^2_{mezi-objekty}$ .

Vhodným provedením ANOVA získáme odhad rozptylů  $\sigma^2_{mezi-objekty}$ ,  $\sigma^2_{odběru}$  a  $\sigma^2_{analýzy}$  a nejistota se odhadne stejně jako předtím s použitím rovnice 1.

Celkový rozptyl  $\sigma^2_{celková}$ , vyjádřený rovnicí

$$\sigma^2_{celková} = \sigma^2_{mezi-objekty} + \sigma^2_{odběru} + \sigma^2_{analýzy}$$

je též užitečným parametrem při určování vhodnosti měření pro daný účel; více viz článek 16.2. Z praktických důvodů jsou rozptyly souboru nahrazeny jejich výběrovými odhady  $s^2$ , což poskytuje:

$$s^2_{celková} = s^2_{mezi-objekty} + s^2_{odběru} + s^2_{analýzy} \quad (2)$$

## 9.4 Empirický odhad nejistoty

**9.4.1** Pro odhad nejistoty v rámci empirického přístupu lze použít čtyři typy metod (tabulka 5). Variografická (pátá) metoda je stručně popsána v odstavci 9.6. Hlavní metoda popsána dále v této příručce se nazývá „duplikátní metoda“ (č. 1). Pokud vzorkař v rámci metody č. 2

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

používá různé techniky odběru, lze vychýlení mezi nimi snadno rozpoznat. Pokud použije více vzorkařů stejnou techniku odběru (metoda č. 3, jež odpovídá mezilaboratornímu porovnání odběrů – „collaborative trial in sampling CTS“, či testu výkonnosti metody), lze pak rozpoznat vychýlení mezi vzorkaři a zahrnout jej do odhadu nejistoty. Pokud různí vzorkaři kvalifikovaně vyberou a použijí různé techniky odběru, podle jejich profesionálního úsudku nejvhodnější pro daný účel (metoda č. 4, jež odpovídá zkoušení způsobilosti pro odběr vzorků – „sampling proficiency test SPT“), lze pak jakékoliv vychýlení vzorkování, způsobené buď technikou odběru či vzorkařem, rozpoznat a zahrnout do odhadu nejistoty. Pro tento přístup byl popsán příklad z praxe, avšak pouze pro jeden cyklus SPT.

**Tabulka 5:** Čtyři empirické metody odhadu kombinované nejistoty zahrnující odběr

Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Odhadnutá složka			
				odběr		měření	
				preciznost	vychýlení	preciznost	vychýlení
1	Duplikátní vzorky	jeden	stejná	ano	ne	ano	ne <sup>a</sup>
2	Různé techniky odběru	jeden	různá	mezi technikami odběru		ano <sup>c</sup>	ne <sup>a</sup>
3	CTS	více	stejná	mezi vzorkaři		ano	ano <sup>b</sup>
4	SPT	více	různá	mezi technikami odběru + mezi vzorkaři		ano	ano <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Zařazením certifikovaného referenčního materiálu do série analýz lze získat informaci o vychýlení analýzy (viz příklad A2 v příloze A). <sup>b</sup> Vychýlení analýzy je do mezilaboratorních studií částečně nebo zcela zahrnuto účastí více laboratoří. <sup>c</sup> Preciznost je v těchto případech odhadnuta za podmínek opakovatelnosti.

**9.4.2** Nejjednodušší a pravděpodobně nejlevnější ze čtyř metod popsaných v tabulce 5 je metoda duplikátní. Je založena na postupu, kdy jeden vzorkař duplikuje malý počet primárních vzorků<sup>5</sup> [18, 19] (třeba 10 %, ale ne méně než 8 objektů). Duplikátní vzorky se ideálně odebírají z nejméně osmi vzorkovaných objektů vybraných náhodně tak, aby reprezentovaly typické složení těchto objektů. V případě, že je k dispozici pouze jeden objekt, lze odebrat všech osm duplikátů jen z něj, odhad nejistoty se však bude vztahovat pouze na tento objekt. K odběru duplikátních vzorků musí být použito stejné techniky odběru. Povoleny jsou odchylky na základě nejednoznačnosti techniky odběru a v rámci vlivů omezené heterogenity zkoumaného analytu. Například při použití strategie ‚W‘ pro získání směšného vzorku z pole hlávkového salátu se pro duplikátní vzorek změnil počáteční bod sběru a orientace ‚W‘. V případě mřížkové metody se počáteční bod sběru a orientace volí odlišně (příklad A1, příloha A). Odběr duplikátních vzorků provádí jeden vzorkař jednou

<sup>5</sup> Lze i vícekrát replikovat, nicméně duplikace je zpravidla v odběrových studiích nejefektivnější způsob replikace. Vhodnější je například odebrat duplikáty ze 12 vzorkovaných objektů než provádět tři odběry z 8 objektů. Ačkoliv je standardní chyba při každém odhadu nejistoty odběru ( $s_{odběr.}$ ) menší, je odhad založen na menším podílu souboru vzorkovaných objektů, a je tedy méně reprezentativní. K získání dostatečně spolehlivého odhadu nejistoty je zapotřebí minimálně osm duplikátů [19].

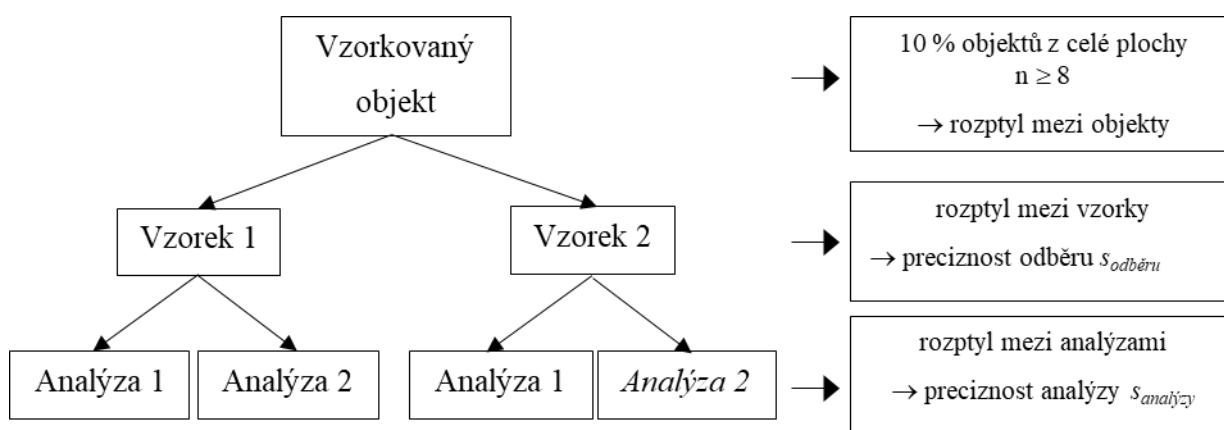
## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

technikou odběru. Oba duplikátní vzorky musí projít fyzikální přípravou a získají se dva samostatné zkušební vzorky. Duplikátní vzorky pro zkoušení se odebírají z obou zkušebních vzorků a analyzují dvojmo, tj. duplikátní chemickou analýzou. Tato strategie (viz obrázek 2) duplikátního odběru a chemické analýzy se nazývá ‚vyvážená strategie‘ (‚balanced design‘). Všimněte si, že duplikátní metoda nezahrnuje žádný příspěvek vychýlení vzorkování. Ten se tedy buď pokládá za zanedbatelný, nebo se odhaduje odděleně, například s využitím více vzorkařů, s použitím více technik odběru anebo formou mezilaboratorních porovnání odběrů (jako je tomu u ostatních tří metod).

Poznámka 1: Ačkoliv je ‚duplikátní metoda‘ obecně popsána za podmínek, kdy se odběru účastní pouze jeden vzorkař s použitím jedné techniky odběru, lze stejnou strategii použít i pro více skupin, čímž však začleňujeme příspěvek nejistoty (‚between operator‘) vyplývající z rozdílů mezi vzorkaři (ekvivalent metody č. 3).

Poznámka 2: Levnější ‚nevyvážený plán‘ (‚unbalanced design‘) zahrnuje duplikátní analýzu pouze jednoho ze dvou vzorků, například vzorku 1 na obrázku 2. Obsahuje stejný počet duplikátních vzorků jako vyvážená strategie, ale pouze polovinu analyzovaných duplikátů. Použití metody na stejný počet objektů snižuje o 33 % dodatečné náklady ([20] příloha D).

**9.4.3** Zkušební vzorky se pak anonymně chemicky analyzují vhodnou analytickou metodou za podmínek opakovatelnosti (např. se náhodně rozdělí v analytické sérii). To je praktické v případě, že chceme porovnat nejistoty získané touto metodou s odhady nejistoty analytické části měření, provedenými nezávisle v laboratoři, nebo je třeba je zahrnout zvlášť do bilance nejistot [21]. Rozptyl způsobený fyzikální přípravou vzorku lze zahrnout do rozptylu vzorkování, pokud bude každý duplikátní vzorek připraven nezávisle. Tento rozptyl lze též odhadnout samostatně přidáním jedné úrovně replikace navíc do experimentální strategie (příloha D).



Obr. 2. Vyvážená strategie odběru vzorku. Experimentální vyvážená strategie odběru pro empirický odhad nejistoty (tedy dvojstupňové hierarchické uspořádání) s použitím ‚duplikátní metody‘. Odstranění Analýzy 2 ze Vzorku 2 získáme nákladově efektivnější nevyváženou strategii [Obr. D2(b)], jak je uvedeno v poznámce 2 výše.



**9.4.4** Zde navržená vyvážená strategie poskytne pouze směrodatnou odchylku opakovatelnosti analytických měření. Abychom mohli odhadnout i ostatní části analytické nejistoty, musíme zahrnout i potenciální rozdíl mezi dny a vychýlení analýzy. Omezení, která s sebou tento přístup přináší, uvádí příklad A2, část 6. Jednou z možností je požádat měřící laboratoř o hodnoty opakovatelnosti a nejistoty měření a zkontrolovat, zda je opakovatelnost v této studii podobná hodnotám udávaným laboratoří. Pokud se shodují, lze použít hodnoty nejistoty měření dodané laboratoří pro  $u_{\text{analýzy}}$  (běžně  $U/2$ ). Tam, kde se pozorovaná opakovatelnost podstatně liší od laboratorního odhadu nejistoty měření, je obvyklé prozíravě použít větší hodnotu z těchto dvou. Další alternativou je použití odhadu vychýlení analýzy, získané z odpovídajícího certifikovaného referenčního materiálu přítomného v analytické sérii. Z takto odhadnutého vychýlení v kombinaci s opakovatelností pak můžeme získat nejistotu měření [1, 22].

### 9.5 Výpočet nejistoty a jejích složek

**9.5.1** Náhodnou složku nejistoty lze odhadnout pomocí analýzy rozptylu (ANOVA)<sup>6</sup> či pomocí výpočtu rozpětí<sup>7</sup> při měření koncentrace duplikátních vzorků. Tento odhad je založen na modelu popsaném v článku 9.3, který lze též aplikovat na libovolnou techniku odběru (musí se specifikovat počet dílčích vzorků a analytických replikací). Pro výpočty v jednotkách koncentrace lze použít jak ANOVA, tak i výpočty rozpětí. Pokud je směrodatná odchylka přibližně úměrná koncentraci nebo je relativní nejistota větší než 20 %, je vhodné výpočty provádět po logaritmické transformaci dat. Podrobnosti byly uvedeny v kapitole 5.7 věnované změnám směrodatné odchylky v závislosti na koncentraci.

**9.5.2** Hodnoty  $s_{\text{odběru}}$  a  $s_{\text{analýzy}}$  z analýzy rozptylu (ANOVA) jsou odhady preciznosti odběru, respektive preciznosti analýzy. Náhodnou složku nejistoty měření získáme kombinací těchto dvou odhadů (rovnice 1). Pro získání rozšířené nejistoty (např. přibližně 95% úroveň spolehlivosti) je třeba tuto hodnotu vynásobit koeficientem rozšíření 2. Rozšířenou nejistotu pak vypočítáme jako

$$U = 2s_{\text{měření}} \quad (3)$$

$U$  lze též vyjádřit relativně k uváděné hodnotě  $x$  a to v procentech jako relativní rozšířenou nejistotu  $U'$ :

$$U' = 100 \frac{2s_{\text{měření}}}{x} \% \quad (4)$$

Relativní nejistota je zde vhodnější než standardní, neboť se nemění jako funkce koncentrace výrazně s hodnotami, které jsou dostatečně nad analytickou mezí detekce (více než 10×). Zvolit lze i jiné vhodné koeficienty rozšíření. Příklad A2 (příloha A) se zabývá možností zpřesnění tohoto odhadu nejistoty zahrnutím systematické chyby chemické analýzy.

---

<sup>6</sup> V rozdělení četnosti analytické variability (v rámci vzorku či mezi vzorky) se vždy nachází malý podíl (pod 10 %) hodnot ležících mimo interval. To vyžaduje použití statistických metod snižujících váhu odlehlých hodnot při klasické analýze rozptylu (ANOVA), jako jsou metody robustní statistiky. Tím získáme spolehlivější odhad rozptylu základních souborů. Detailnější výklad těchto metod najdete ve zpracovaném případě v příloze A1 a A2.

<sup>7</sup> Viz příklad v příloze A3.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru, respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U'_{\text{odběru}} = 100 \frac{2s_{\text{odběru}}}{x} \%$$

respektive

$$U'_{\text{analýzy}} = 100 \frac{2s_{\text{analýzy}}}{x} \%$$

V případě, že laboratoří uvedená standardní nejistota  $u_{\text{analýzy}}$  je větší než  $s_{\text{analýzy}}$  získaná z ANOVA, získáme lepší odhad nejistoty, když  $s_{\text{analýzy}}$  nahradíme  $u_{\text{analýzy}}$ .

**9.5.3** Předpokladem použití klasické ANOVA je přibližně normální (tj. Gaussovské) rozdělení četnosti efektů. Nicméně v některých případech bylo prokázáno, že efekty (vlivy) mají logaritmicko-normální rozdělení. V těchto případech lze použít přirozený logaritmus naměřených hodnot a provést ANOVA na hodnoty po logaritmické transformaci. Výsledky ANOVA pak nejsou v původních jednotkách koncentrace analytu, lze je však použít k výpočtu **faktoru standardní nejistoty** ( $^F u$ ) a též faktoru rozšířené nejistoty ( $^F U$ ). Vynásobením naměřené hodnoty  $^F U$  vypočítáme horní konfidenční mez, vydělením  $^F U$  pak vypočteme dolní konfidenční mez intervalu nejistoty.

Směrodatnou odchylku  $\log_e$  transformovaných hodnot ( $s(\ln(x)) = s_G$ ) můžeme použít k výpočtu faktoru standardní nejistoty ( $^F u$ ) [23], kde

$$^F u = \exp(s_G).$$

Užitečnější faktor rozšířené nejistoty ( $^F U$ ) pro  $k = 2$  lze vypočítat dvěma způsoby, buď podle vztahu

$$^F U = \exp(2s_G) \quad (5)$$

nebo vzhledem k tomu, že vynásobení  $k$  v logaritmické škále je stejné jako umocnění na  $k$  v lineární škále, tedy  $^F U = (^F u)^k$ , alternativně lze  $^F U$  vypočítat jednoduše jako

$$^F U = (^F u)^2$$

Horní konfidenční mez intervalu rozšířené nejistoty se vypočítá vynásobením naměřené koncentrace ( $x$ )  $^F U$ , dolní konfidenční mez pak  $x$  děleno  $^F U$ . Takovýto konfidenční interval pak v lineární koncentrační škále není symetrický okolo naměřené hodnoty.

Relativní nejistotu  $u'$  vyjádřenou jako podíl můžeme vypočítat podle vztahu

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1},$$

ta je pro malé hodnoty  $u'$  (např.  $<0,2$ ) přibližně rovna  $s_G$ .

Zpracovaný příklad výpočtu  $^F U$  je uveden v příloze A, příklad A2.

**9.5.4** Jelikož je v rámci mnoha měřicích systémů hlavní složkou nejistoty právě heterogenita vzorkovaného objektu, získáme zpravidla i s použitím té nejjednodušší duplikátní metody přiměřeně spolehlivý odhad nejistoty. Studie environmentálních systémů ukázaly, že vlivy vyplývající z rozdílů mezi vzorkaři („between-operator“) a z rozdílů mezi použitými technikami odběru („between-protocol“) jsou zpravidla daleko menší, než vlivy dané heterogenitou [24]. Více informací ohledně volby nejvhodnějších metod pro odhad nejistoty naleznete v kapitole 1. Příklady použití duplikátní metody naleznete v příloze A, příklady A1 a A2.

**9.5.5** Vedle počátečního prostého odhadu nejistoty pro konkrétní techniku odběru použitou na konkrétní vzorkovaný objekt je též vhodné pravidelné používání duplikátní metody jako způsob průběžného sledování kvality odběru vzorků (kapitola 13). Počítá se zde s vlivem změn heterogenity vzorkovaného objektu na nejistotu díky různým aplikacím stejné techniky odběru. Spíše než se spoléhat na předpoklad reprezentativnosti vzorku, lze přímo získat kvantitativní důkaz kvality odběru při použití vhodné techniky odběru.

## 9.6 Alternativní empirické metody odhadu nejistoty

**9.6.1** Variografie je v rámci empirického přístupu dalším prostředkem k odhadu nejistoty měření způsobeného kombinací odběru a analýzy [25], což je uvedeno v [26]. Obzvláště vhodná je v případech s výrazným prostorovým či přechodným kolísáním koncentrace kontaminující látky, které lze kvantifikovat a matematicky modelovat. To platí pro některé případy v rámci geochemie hornin a půd a v rámci kontroly emisí (např. u odpadních vod) nebo v případě, kdy bylo odebráno velké množství ( $n > 100$ ) stejnoměrně rozdělených vzorků. Další informace o základech a použití variografie pro tyto účely jsou k dispozici včetně případové studie [8].

## 10 Modelový přístup

### 10.1 Modelování příčin a následků

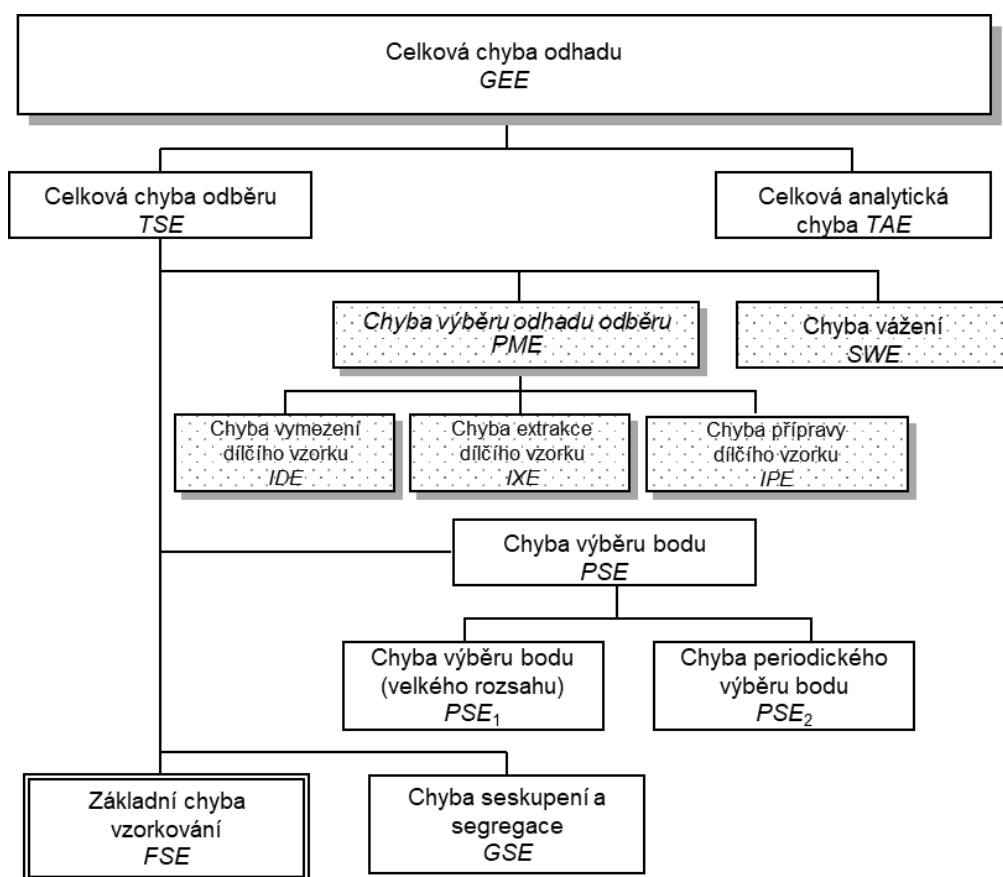
**10.1.1** Modelový přístup, též běžně nazývaný ‚zdola nahoru‘, byl obecně popsán pro měřicí metody [2] a aplikován na analytická měření [1]. Nejprve se identifikují všechny zdroje nejistoty. Poté se kvantifikují a kombinují příspěvky každého ze zdrojů a jejich bilancí získáme odhad kombinované standardní nejistoty. Z procesního hlediska se metoda měření dělí na jednotlivé kroky. To je možné znázornit pomocí diagramu příčin a následků či pomocí diagramu rybí kosti („fish-bone“) [1]. Nejistota měření získaná v každém kroku se pak odhadne zvlášť, buď empiricky či jinou metodou. Kombinovanou nejistotu pak získáme kombinací nejistot získaných vhodnými metodami. Tento přístup je dobře zaveden v rámci analytických metod [1], na proces odběru vzorků však byl použit teprve nedávno [25, 27]. U materiálů složených z částic užívá teorie vzorkování obdobný postup ke zjištění sedmi typů chyb vzorkování. Jednu z těchto chyb (základní) lze odhadnout podle rovnice založené na detailní znalosti jednotlivých vzorkovaných částic, jak popisuje následující odstavec (a příklad A5, příloha A).

### 10.2 Odhad nejistoty pomocí teorie vzorkování

**10.2.1** Teorie vzorkování se považuje za vhodnou metodu pro odhad nejistoty vyplývající z odběru vzorků [28]. Tento přístup je založen na teoretickém modelu, např. na modelu Pierra

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Gy. Pierre Gy vyvinul a popsal kompletní teorii vzorkování v celé řadě publikací [6, 13, 29-32]. Obrázek 3 znázorňuje klasifikaci chyb odběru vzorků podle Pierra Gy. Většina chyb odběru, kromě chyb při přípravě, je způsobena heterogenitou materiálu. Tu lze rozdělit do dvou tříd: 1) heterogenita složení („constitution heterogeneity“ – CH) a 2) heterogenita rozložení („distribution heterogeneity“ – DH). Obě tyto heterogenity lze matematicky popsat a experimentálně odhadnout. Heterogenita složení odráží fakt, že veškeré přírodní materiály jsou nehomogenní, tedy že se skládají z různých typů částic (molekul, iontů, zrn). Distribuce je heterogenní, pokud nejsou částice v rámci zkoušeného vzorkovaného objektu (či v šarži) náhodně rozloženy.



$$GEE = TSE + TAE$$

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE$$

Obr. 3: Klasifikace chyb odběru v teorii vzorkování podle Pierra Gy. Chyby způsobené nesprávným odběrem jsou vyznačeny šedě a nejsou zahrnuty v odhadech nejistoty.

**10.2.2** Klasifikace chyb odběru je logickým a efektivním základem pro návrh a auditování postupů odběru vzorků. Hlavní chyby v rámci odhadu nejistoty (např. FSE, obrázek 3) rozebíráme níže, ostatní (SWE, PSE a GSE) pak v příloze C.

**10.2.3** Celková chyba stanovení, kterou Gy nazývá celkovou chybou odhadu (GEE), je dána součtem celkové chyby odběru (TSE) a celkové analytické chyby (TAE). Složky TSE se dělí

na dvě hlavní skupiny: 1) chyby způsobené nesprávným odběrem a 2) chyby vzniklé při správně provedeném odběru. Některé chyby nesprávného odběru vznikají hrubými chybami (podle GUM [2]) a jsou proto vyloučeny z odhadů nejistoty. Chyby správně provedeného odběru vznikají i v rámci správné praxe a lze je tak podle přístupu GUM [2] zahrnout do odhadů nejistoty.

**10.2.4** *Chyby při nesprávném odběru* jsou způsobeny nevhodným vybavením a postupy, které nejsou v souladu s pravidly správného vzorkování definovanými v teorii vzorkování. Na obrázku 3 jsou tyto chyby ve vystínovaných rámečcích. K chybě vymezení dílčího vzorku (IDE) dochází, pokud má vzorek nesprávný tvar. Například z hlediska procesního toku je správný vzorek jedním řezem s rovnoměrnou tloušťkou, protínajícím procesní tok. Odběrové zařízení by proto mělo být navrženo tak, aby s ním bylo možné odebrat vzorek se zamýšleným profilem (tedy aby všechny složky měly stejnou šanci, že budou obsaženy v odebraném vzorku). V opačném případě dochází k chybě odběru vzorku nebo dílčího vzorku (IXE). Chyby přípravy vzorků (IPE) mají několik možných příčin, vyjmenovaných v tabulce 2. Dvě z těchto příčin jsou vyloučeny z výpočtu, protože v souladu s definicí v GUM [2] jsou považovány za hrubé chyby.

**10.2.5** Chyby nesprávného odběru mají tyto společné vlastnosti: 1) způsobují vychýlení vzorkování a nepředvídatelně zvyšují celkový rozptyl, 2) dochází k nim nahodile a nemohou tak být experimentálně odhadnuty, neboť je to příliš nákladné a výsledky nelze zobecnit. Správný postup předpokládá minimalizaci či úplnou eliminaci těchto chyb. Toho lze dosáhnout adekvátním výcvikem osob provádějících odběry a pečlivou kontrolou vybavení a postupů, popřípadě výměnou konstrukčně nevhodných zařízení a nesprávných postupů za jiné, které odpovídají předpisům pro řádný odběr. Z teoretické části vyhodnocení nejistoty můžeme získat předvídatelné hodnoty jen tehdy, pokud je správně provedena část technická.

**10.2.6** **Chyby při správně provedeném odběru** jsou na obrázku 3 znázorněny ve spodní části. Po vyloučení chyb při nesprávném odběru lze tyto chyby modelovat a použít pak pro odhad nejistoty odběru. Základní chyba odběru způsobená heterogenitou vzorku patří mezi nejvýznamnější chyby vůbec a bude probrána dále. Ostatním chybám se věnuje příloha C2.

**10.2.7** **Základní chyba odběru (FSE)** je nejmenší možná chyba při ideálním odběru vzorku. Nevyhnutelně závisí na počtu kritických částic ve vzorcích (kritická částice je ta, která obsahuje analyt). Velmi malá je u homogenních plynů a tekutin, naopak velmi vysoká může být u pevných látek, prášků a sypkých materiálů, obzvláště při nízkých koncentracích kritických částic. V případě, kdy můžeme uvažovat vzorkovanou dávku jako jednorozměrný objekt, lze pro odhad nejistoty odběru použít modely pro základní chybu odběru. V opačném případě je třeba při odhadu odchylky primárních vzorků vzít v úvahu alespoň chybu výběru bodu a odhadnout rozptyl primárních vzorků. Pokud jsou správně provedeny jak příprava vzorku, tak redukce jeho velikosti dělením, lze pro odhad složek rozptylu těchto kroků použít modely pro základní chybu odběru. Pokud lze odhadnout očekávanou hodnotu pro počet kritických částic ve vzorku jednoduše podle funkce závislosti na jeho velikosti, můžeme k odhadu nejistoty pro tento vzorek použít matematického modelu nebo lze použít jako modely pro odhad nejistoty vzorku buď Poissonovo nebo binomické rozdělení. Ve většině případů lze použít model pro základní chybu odběru.

**10.2.8** Pokud se vzorkovaný materiál skládá z částic různého tvaru a různé distribuce částic, je náročné odhadnout počet kritických částic ve vzorku. K odhadu relativního rozptylu základní chyby odběru lze použít následující rovnici:

$$\sigma_r^2 = Cd^3 \left( \frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (6)$$

kde

$\sigma_r = \frac{\sigma_a}{a_L}$  je relativní směrodatná odchylka základní chyby odběru,

$\sigma_a$  je absolutní směrodatná odchylka (v jednotkách koncentrace),

$a_L$  je průměrná koncentrace dávky,

$d$  je charakteristická velikost částice, tj. 95 % horní mez rozdělení velikostí,

$M_s$  je velikost vzorku,

$M_L$  je velikost dávky.

$C$  je vzorkovací konstanta, která závisí na vlastnostech vzorkovaného materiálu;  $C$  je součinem těchto čtyř parametrů:

$$C = f g \beta c \quad (7)$$

$f$  je tvarový koeficient (viz obrázek 4),

$g$  je koeficient rozložení velikostí ( $g = 0,25$  pro různorodé částice a  $g = 1$  pro jednotnou velikost částic),

$\beta$  je koeficient uvolnění (viz obrázek 4). U materiálů, kde jsou částice zcela uvolněny, je

$\beta = 1$ . Empirickou rovnicí  $\beta = \left( \frac{L}{d} \right)^x$  lze použít u materiálů, kde nejsou uvolněné částice.

Pro hodnoty  $x$  byl navržen rozsah od 0,5 do 1,5.

$c$  je koeficient složení. V případě, že jsou známy nezbytné vlastnosti materiálu, jej lze odhadnout pomocí vztahu

$$c = \frac{\left( 1 - \frac{a_L}{\alpha} \right)^2}{\frac{a_L}{\alpha}} \rho_c + \left( 1 - \frac{a_L}{\alpha} \right) \rho_m \quad (8)$$

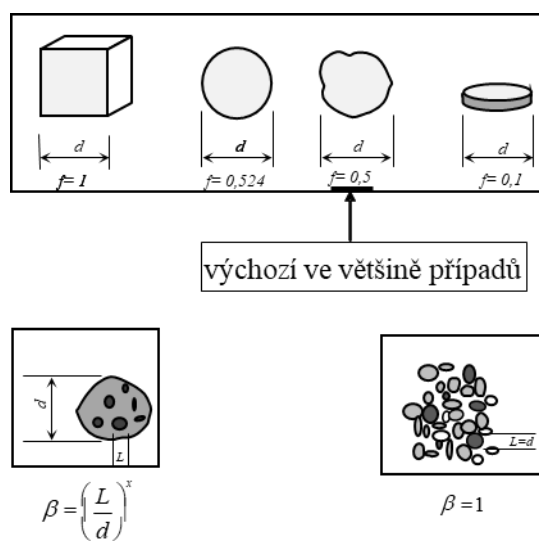
Proměnná  $a_L$  zastupuje průměrnou koncentraci dávky,  $\alpha$  koncentraci analytu v kritických částicích,  $\rho_c$  hustotu kritických částic a  $\rho_m$  hustotu matrice nebo ředících částic. Detailnější popis členů lze nalézt v [29].

**10.2.9** Pokud neznáme vlastnosti materiálu a pokud nejdou snadno odhadnout, lze vždy odhadnout vzorkovací konstantu  $C$  experimentálně. Například u certifikovaných referenčních materiálů lze vzorkovací konstantu odhadnout z existujících dat.

**10.2.10** Příklad použití modelu pro základní chybu odběru v praxi naleznete v příloze A (příklad A5).

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---



Obr. 4. Odhad koeficientů pro odhad základní chyby odběru. Tvarový koeficient částice  $f$  (horní část) a koeficient uvolnění  $\beta$  pro materiály s fixovanými částicemi (dole vlevo) a pro uvolněný materiál (dole vpravo). Parametr  $L$  je velikost uvolněných kritických částic.

## ČÁST 4 – Problémy managementu

### 11 Odpovědnost za kvalitu vzorkování

**11.1** Důsledky odběru vzorků jako integrální součásti procesu měření jsou dalekosáhlé, a proto jsou předmětem managementu. Důslednost, s jakou se provádí vyhodnocování a zlepšování kvality činností v analytické laboratoři, se musí aplikovat stejně i na odběr vzorků. Odpovědnost za kvalitu celého procesu měření má v každém případě zůstat uvnitř jedné organizace, přičemž je třeba dále definovat odpovědnosti za jednotlivé části procesu. Stejně tak má existovat právě jeden orgán odpovědný za odhadování nejistoty měření na základě informací od všech zúčastněných. Tato organizace pak může informovat všechny zúčastněné o příspěvcích pocházejících z hlavních kroků měřicí procedury.

### 12 Výběr přístupu k odhadu nejistoty

**12.1** Jak empirický (shora dolů), tak na modelech založený (zdola nahoru) přístup mají za jistých okolností své výhody. Pro daný odběr vzorků se vždy mají zvážit oba přístupy.

- Empirický přístup zahrnuje všechny zdroje nejistoty, aniž by bylo nutné znát předem jejich původ. Například jej lze přímo aplikovat na konkrétní polutanty a minerály přítomné v geologické lokalitě. Výpočty nevyžadují žádnou předchozí znalost povahy materiálu (např. zrnitost, speciace analytu, míru heterogenity). Metoda je relativně rychlá a snadno aplikovatelná v praxi (především „duplikátní metoda“). Navíc existují přinejmenším čtyři možnosti, jak odhady nejistoty dále (za cenu vyšších nákladů) zpřesňovat až na požadovanou míru (tabulka 5). Některé z těchto metod zohledňují v rámci odhadu nejistoty i systematické chyby (např. vychýlení vzorkování). Zkoušení způsobilosti ve vzorkování a referenční vzorkované objekty jsou dosud v raném stádiu vývoje, nicméně jejich aplikace již slibně postupuje [17].
- Jednou z nevýhod empirického přístupu je fakt, že nemusí kvantifikovat některou jednotlivou složku nejistoty (i tak mohou být tyto údaje v omezené míře započítány). Skutečnost, že nevychází z teoretického modelu vzorkování částic, může být výhodou při použití u materiálů, jež nejsou ve formě částic (např. plynné materiály, kapaliny, biota). Empirický přístup poskytuje pouze přibližnou hodnotu nejistoty, u které se předpokládá, že je konstantní pro celý objekt, to ovšem platí i u modelového přístupu. Extrémní hodnoty získané z opakovaného měření mohou vést k příliš vysokým odhadům nejistoty, která by nereprezentovala většinu měření. Tento efekt lze nicméně minimalizovat s použitím robustních statistických metod ([33] a kapitola 6 příkladů A1 a A2).
- Principiální výhodou modelového přístupu je fakt, že umožňuje snadnou identifikaci největšího zdroje nejistoty, pokud je zahrnut v modelu. Poskytuje tak transparentní metodu, ukazující, které složky byly zahrnuty do výpočtu nejistoty. Konečně když jsou k dispozici dřívější data, mohou být modelové přístupy méně finančně náročné než drahé experimentální studie.
- Mezi nevýhody modelového přístupu patří nutnost provádět před teoretickým odhadem nejistoty detailní mineralogická měření, měření zrnitosti a speciace analytu ve vzorkovaném materiálu (např. půdy) a zjištění, jak se tyto hodnoty liší napříč



vzorkovaným objektem. Proto je třeba o daném materiálu vytvořit předem idealizované předpoklady (např. mineralogické složení, velikost zrn a speciace analytu). Modelový přístup s využitím teorie vzorkování vyžaduje odhady nebo předpoklady osmi typů chyb odběru, a dále to, jak se mohou v rámci jednoho objektu měnit. Implementace teoretického i empirického přístupu může být relativně časově, a tedy i finančně náročná. Všeobecné odhady mohou být až příliš obecné a nemusejí brát v úvahu specifické podmínky konkrétních vzorkovaných objektů. Navíc nemusejí být identifikovány všechny zdroje nejistoty, což vede k nízkým odhadům celkové nejistoty.

Po bližší úvaze lze tedy říci, že empirické metody mají tendenci být obecně použitelné pro různé typy materiálů. Nezáleží u nich tak zásadně na předchozí znalosti systému nebo všech zdrojů nejistoty. Díky tomu jsou méně časově náročné a jejich aplikace je levnější, což je obzvláště výhodné při jednorázovém testování různých vzorkovaných objektů. Naproti tomu modelové přístupy vedou k detailnějšímu hodnocení jednotlivých známých zdrojů nejistoty a jsou vhodnější pro vývoj dlouhodobých vzorkovacích plánů, jejichž specifickou aplikaci lze dobře popsat.

## 13 Řízení kvality odběru vzorků

### 13.1 Vztah mezi validací a řízením kvality

**13.1.1** Jakmile byla dosažena nejistota splňující vhodnost měření pro daný účel, lze se zabývat hodnocením postupů pro odběr a analýzu, navržených pro splnění tohoto účelu. K dispozici jsou dva hodnotící nástroje: validace a průběžné řízení kvality.

**13.1.2** Validace zahrnuje jednorázový odhad složek nejistoty stanovených za podmínek očekávaných při rutinním používání postupu. Lze provést všeobecnou validaci metody odběru (prvotní validace) nebo konkrétního odběrového místa, zvláště pro postup vzorkování zvoleného objektu v terénu (on-site validace). Prvotní validace se používá tehdy, pokud se odběr vzorků provádí jen jednou (např. jednorázový odběr při zkoumání znečištěné lokality), zatímco validace na místě („on-site“) se provádí opakovaně v pravidelných intervalech (opakovaný odběr, např. odběr vzorků odpadní vody v závislosti na čase či průtoku). Validace tedy ukazuje, čeho lze v rámci měření dosáhnout a v případě, že potvrzuje vhodnost pro daný účel, jsou pak procedury považovány za vhodné pro pravidelné používání.

**13.1.3** Validace sama o sobě však nemůže zaručit, že budou výsledky rutinních odběrů vhodné pro daný účel. Běžné podmínky či situace v určitém místě se mohou pravidelně nebo příležitostně lišit od podmínek, při nichž se validace provádí. To platí zvláště pro odběry, kde hlavní část složky nejistoty často pramení z heterogenity objektu, to znamená, kde se může stupeň heterogenity výrazně lišit v závislosti na vzorkovaném objektu. Toto platí i pro případy, kdy je jedna metoda odběru použita na různých místech. Tyto okolnosti zdůrazňují potřebu existence průběžného vnitřního řízení kvality, které zahrnuje odběr vzorků. Tím je zaručeno, že podmínky, za nichž je prováděna validace (a proto i předpokládaná nejistota přiřazená k výsledku), jsou stejné pokaždé, když dochází k odběru a k analýze. Tabulka 6 ukazuje kombinaci užití validace a řízení kvality.

**Tabulka 6:** Využití kombinace řízení kvality a validace při odběru vzorků

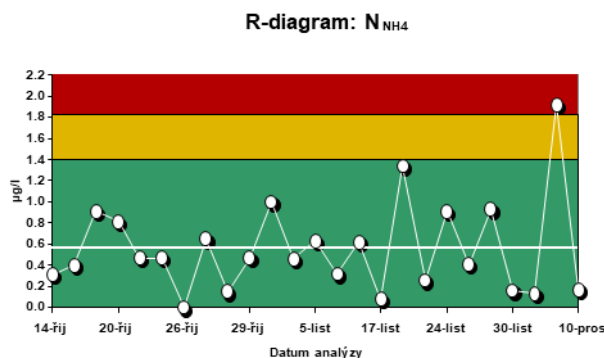
	<b>Jedna metoda užívaná na více místech</b>	<b>Jedna metoda užívaná opakovaně na stejném místě</b>
Validace	Prvotní validace, získání všeobecné charakteristiky	Validace na místě, získání charakteristiky pro specifický objekt
Řízení kvality	Rozsáhlé řízení kvality spolu s verifikací všeobecné charakteristiky pro dané místo	Jednorázové řízení kvality, verifikace časové konsistence charakteristiky

**13.1.4** Potřeba interního řízení kvality odběru vzorků dnes není příliš uznávána. Navíc nejsou správně zavedeny ani metody pro její provádění, kromě některých speciálních oblastí (např. geochemický průzkum [34]). Pro některé environmentální vzorkované matrice existují konkrétní návrhy řízení kvality odběru [35]. Ty však nezahrnují žádné nové principy; s menším omezením lze principy interního řízení kvality analýzy uplatnit i u odběru [16, 36, 37]. Navíc metody používané při validaci jsou při určitém zjednodušení aplikovatelné i při interním řízení kvality. Důvodem pro zjednodušení je, že proces validace musí zajistit dobrý odhad nejistoty, zatímco řízení kvality jen demonstruje konzistenci v čase a v rámci místa s nejistotou, stanovenou během validace.

### 13.2 Metody pro interní řízení kvality vzorkování

**13.2.1** Hlavním předmětem zájmu je zde bezesporu preciznost. Je těžké zabývat se vychýlením během procesu validace a prakticky je to nemožné při interním řízení kvality. Koncepční ekvivalent certifikovaného referenčního materiálu pro odběry, ‚referenční objekt‘, je totiž zřídka k dispozici [15]. Navíc není plně použitelný: je třeba vědět, zda jsou výsledky jednotlivých vzorkovaných objektů vhodné pro daný účel, nikoliv zda lze z pravděpodobně nereprezentativního referenčního objektu získat nevychýlené a reprodukovatelné výsledky.

**13.2.2** Hlavním nástrojem je zde replikace. Z každého vzorkovaného objektu je třeba provést minimálně dva odběry vzorku s úplným opakováním (a vhodným náhodným uspořádáním) techniky odběru. Každý vzorek se analyzuje jednou a rozdíl mezi výsledky se vypočte jako  $D = |x_1 - x_2|$ . Kombinovanou směrodatnou odchylku opakovatelnosti  $s_{r,měření} = \sqrt{s_{r,o}^2 + s_{r,a}^2}$ , kde  $s_{r,o}$  a  $s_{r,a}$  značí validované směrodatné odchylky odběru a analýzy. Následně lze sestavit jednostranný regulační diagram pro rozpětí s kontrolní mezí (konfidenční interval 95 %)  $2,83s_{r,měření}$  a s akční mezí (konfidenční interval 99 %)  $3,69s_{r,měření}$  [37] (obrázek 5). Vybočující hodnota  $d$  značí výsledek, který musí být podroben hlubší analýze, neboť zde nejspíš měření neodpovídá danému účelu. Takový výsledek nelze považovat za směrodatný. Pramenit může z narušení odběru či analýzy; ve druhém případě by měl být odhalen standardními metodami řízení kvality analýz.



Obr. 5. Příklad R-diagramu pro řízení kvality odběru.

Konstruční R-diagramu se zabývá příručka Nordtestu [37].

**13.2.3** Data z řízení kvality lze též použít k aktualizaci preciznosti metody odběru získané při validaci metody s použitím stejných metod, ANOVA, či výpočtů relativního rozdílu.

**13.2.4** V některých případech lze dodatečné náklady na duplikátní odběr eliminovat s použitím metody SAD (Split Absolute Difference). Ta náhodně rozděljuje počet dílčích vzorků, které mají tvořit vzorek, do dvou stejně velkých podmnožin, z nichž každá je zvlášť zpracována a podrobena analýze [38, 39]. Nejistotu rozdílu mezi těmito výsledky lze vyjádřit jako  $\sqrt{4u_o^2 + 2u_a^2}$  v případě dodržení podmínek pro validaci. To se může využít k definici akční meze v jednostranném regulačním diagramu.

## 14 Jak udávat a interpretovat nejistotu

### 14.1 Úvod

**14.1.1** Záznamy (protokoly) musejí jednoznačně uvést měřenou veličinu. Zvláště důležité je, aby bylo jasně definováno, zda se výsledek a jeho nejistota váží na jeden zkoušený vzorek, laboratorní vzorek, celý vzorkovaný objekt (např. objemný materiál) nebo na řadu objektů. S použitím principů podle GUM [2] a podle předešlých příruček Eurachem/CITAC [např. 1] může být prvotní nejistota odhadnuta ve formě standardní nejistoty ( $u$ ), zahrnující veškeré vlivy, které by mohly ovlivnit výsledek. Nejistotu lze v této formě dále uvádět beze změn. Často je však ve zprávě výhodné používat jiný formát dat za účelem vyšší spolehlivosti či širší použitelnosti. Je důležité zaznamenat jakékoliv omezení odhadu nejistoty, například vyloučení vychýlení vzorkování či jiných opomíjených vlivů. Následující odstavce popisují ty nejvýznamnější problémy s cílem pomoci při jejich interpretaci.

### 14.2 Rozšířená nejistota $U$

**14.2.1** Standardní nejistota ( $u$ ), vázaná na výsledek ve formě  $x \pm u$  a spojená s normálním rozdělením, charakterizuje interval obsahující jen asi 68 % oblasti rozdělení. To je zpravidla interpretováno jako pravděpodobnost vyšší než 32 %, že hodnota měřené veličiny je mimo tento interval. Pro použití v praxi se tato spolehlivost bere jako nedostatečná. Je tedy běžnou praxí použít pro standardní nejistotu vhodný násobitel, aby tak uváděný interval obsahoval větší část rozdělení. Tento násobitel se obvykle značí  $k$  a nazývá se koeficient rozšíření. Součin  $ku = U$  se označuje jako *rozšířená nejistota*.

**14.2.2** Výběr vhodného koeficientu  $k$  probírají velmi podrobně jiné publikace [1, 2]. Hlavní zásady jsou:

- Výběr  $k$  by měl zohledňovat přibližný konfidenční interval pro dané rozdělení.
- Pokud je určité rozdělení považováno za aplikovatelné, mělo by se použít. V opačném případě se normální rozdělení považuje jako rozumný předpoklad, pokud jsou dominantní příspěvky nejistoty rozděleny normálně nebo pokud existuje několik zhruba stejných příspěvků od libovolných rozdělení. Na základě tohoto předpokladu je  $k$  založeno typicky na hodnotě Studentova koeficientu  $t$  při vhodné úrovni (dvoustranné) spolehlivosti a vhodném počtu stupňů volnosti.
- Při modelovém přístupu se počet stupňů volnosti buď formálně odvozuje ze stupňů volnosti přispívajících nejistot podle publikovaného vztahu [1, 2] nebo se odhaduje z počtu stupňů volnosti pro dominantní příspěvek [1]. Běžněji se u počtu stupňů volnosti předpokládá, že je dostatečně vysoký, což dovoluje zvolit  $k = 2$  se spolehlivostí zhruba 95 %.

Pro většinu praktických účelů se za přípustnou považuje hodnota  $k = 2$ , někdy je i povinnou volbou [40]. Pokud udáváme hodnotu rozšířené nejistoty, je nutné zároveň uvést i hodnotu  $k$  spolu s odpovídající přibližnou úrovní spolehlivosti.

### 14.3 Vyjádření relativní nejistoty

**14.3.1** Často se stává, že standardní nejistota odběru roste zhruba úměrně s hodnotou výsledku. Za této situace je zpravidla nejpraktičtější uvádět nejistotu v relativním tvaru – například jako relativní směrodatnou odchylku ( $u/x$ ), či ve formě procentního intervalu s užitím rovnice 4 (např.  $\pm 10\%$ ). Uváděná relativní hodnota zpravidla vychází z odhadu nejistoty jednoho či více reprezentativních výsledků. Lze ji však použít pro větší rozsah hodnot koncentrace.

**14.3.2** Důležité je neextrapolovat jednoduchou relativní směrodatnou odchylku na nulovou koncentraci. Za normálních okolností totiž nejistota ani při nízkých hodnotách nikdy zcela nemizí a předpoklad o úměrnosti pak již neplatí. V těchto situacích lze pomocí obecnějších přístupů buď určit rozsah koncentrací, ve kterém jsou hodnoty relativní nejistoty platné [37], nebo vyjádřit nejistotu jako funkci koncentrace [1, 10]. V příloze A jsou uvedeny zpracované příklady prezentující výpočet a vyjádření nejistoty. Některé příklady počítají nejistotu v původních jednotkách koncentrace (A1 a A2). Další pak počítají s relativní nejistotou (A3 – A6). Ve všech příkladech je nejistota nakonec vyjádřena relativně.

### 14.4 Faktor nejistoty

Někdy je, jak bylo vysvětleno v odstavci 9.5.3 [23], vhodnější nejistotu měření vyjádřit jako faktor rozšířené nejistoty ( $^FU$ ). Používá se, když rozdělení četnosti efektu je přibližně logaritmicko-normální, což není neobvyklé pro vysoké hodnoty nejistoty odběru vzorku.

### 14.5 Příspěvky nejistoty

U všech příspěvků nejistoty měření je třeba uvést konkrétní kroky procesu, zahrnuté v těchto příspěvcích. V závislosti na použité metodě odhadu, na detailnosti experimentálního návrhu a na osobě, pro kterou jsou informace určeny, lze vyčíslit některé konkrétní složky nejistoty měření. Pomocí experimentální strategie (obrázek 2) například dostaneme samostatné odhady dvou složek – ‚odběru‘ a ‚analýzy‘. Při bližším zkoumání aplikace této strategie vyjde najevo, že nejistota pramenící z fyzikální přípravy vzorků je obsažena v obecném označení ‚odběr‘, zatímco ‚analýza‘ zahrnuje nejistotu pocházející z jejich chemické přípravy. V případě potřeby lze v rámci experimentální strategie zavést další úroveň duplikace fyzikální přípravy

vzorku za účelem odhadu příspěvku nejistoty, způsobeného tímto krokem [22]. Pokud je nejistota odběru vzorku vyjádřena jako faktor nejistoty (v logaritmické škále) a nejistota analýzy jako relativní nejistota (v lineární škále), je možné sloučit obě složky [21]. Příklad A2 ukazuje jeden přístup, kdy se nejistota odběru vzorku a analýzy vypočte a vyjádří v logaritmické škále. Druhý přístup předpokládá, že pro složky analýzy je relativní standardní nejistota ( $s'_{analýzy}$ ) přibližně rovna směrodatné odchylce přirozeného logaritmu ( $s_{G, analýzy}$ ). Tento předpoklad je akceptovatelný, pokud je  $s'_{analýzy} < 0,2$ , což obvykle bývá. Dvě složky lze pak, obdobně jako v prvním přístupu, sloučit ve formě rozptylů v logaritmické škále. U všech příspěvků nejistoty měření je třeba zdokumentovat konkrétní kroky procesu, stojící za těmito příspěvky. Pro méně zkušené uživatele analytických měření může být lepší stanovit pouze jednu hodnotu pro celou nejistotu měření a v poznámce uvést uvažované zdroje nejistoty.

### 14.6 Použitelnost odhadů

Připomeňme si diskusi ohledně definice měřené veličiny (odstavec 5.2): zprávy o měření (protokoly) musejí jednoznačně udávat měřenou veličinu. Je zvláště důležité (viz odstavec 14.1.1) jasně definovat, zda se výsledek a jeho nejistota váže na jednu část zkoušeného vzorku, laboratorní vzorek, celý vzorkovaný objekt (např. objemný materiál) nebo na řadu objektů. Je velmi pravděpodobné, že na rozdíl od případů, kdy odhadujeme nejistotu analytického měření, se při použití stejné techniky odběru na novém vzorkovaném objektu mohou získat měření s jinou úrovní nejistoty vzorkování. U skutečně rozdílných objektů bude třeba získat nové odhady nejistot, zvláště pokud máme důvod se domnívat, že se mění úroveň heterogenity.

### 14.7 Jak interpretovat vyjádření nejistoty vůči mezím

Výsledky se zpravidla porovnávají s tolerancemi či s regulační mezí za účelem posouzení shody s požadavkem. Při takovém porovnávání je třeba zahrnout nejistotu výsledku. Detailní rozbor tohoto tématu je nad rámec této příručky. Podrobnější diskusi, která je nad rámec této příručky, najdete v odkazech [1] a [41]. Hlavní zásady jsou:

- Určete, zda rozhodnutí vyžaduje prokázání shody s požadavky nebo neshody s požadavky, nebo metodu sdílení rizika (shared risk approach) a stanovte vhodnou úroveň spolehlivosti.
- K prokázání shody s požadavky je třeba, aby se výsledek a interval nejistoty zcela nacházely v rámci povoleného rozsahu.
- K prokázání neshody s požadavky je třeba, aby se výsledek a interval nejistoty nacházely zcela mimo povolený rozsah.
- Při sdílení rizik je třeba stanovit rozsah přijatelných výsledků měření v rámci povoleného rozsahu a upravit jej tak, aby odrážel specifikovanou pravděpodobnost chybného přijetí či chybného zamítnutí výsledku (false rejection rate). Aktuální příručka nabízí detailní postupy [42].

Pro správné účely je důležité brát ohled na konkrétní použitelné předpisy, neboť nelze v obecné příručce pokrýt všechny případy. Například schválení materiálu, který neprokázal shodu s požadavky, jako vyhovujícího požadavkům se obecně nepovažuje za bezpečné. Vyžaduje se zde průkaz vyhovění požadavkům. Na druhou stranu započítání trestního stíhání ve většině zemí vyžaduje, aby byl k dispozici jasný důkaz nevyhovění požadavkům (non-compliance). V těchto případech (např. stíhání za obsah alkoholu v krvi) je běžné vyžadovat důkaz neshody na vysokých úrovních spolehlivosti.

### 15 Finanční náklady odhadu nejistoty vyplývající z odběru

**15.1** Zdálo by se logické posuzovat celkový rozpočet potřebný pro validaci a řízení kvality odběru vůči nákladům spojeným s chybnými rozhodnutími, založenými na nepřiměřených odhadech nejistoty. Je známo, že zahrnutí odhadů nejistoty zvyšuje celkové finanční náklady měření. Například při použití duplikátní metody se mohou náklady na odběr zvýšit až o 10 % a náklady na analýzu o 30 % (při použití vyvážené strategie při 10 % vzorkovaných objektů je nutno provést tři dodatečné analýzy). Zvýšené náklady mohou však být vyváženy větším množstvím získaných informací a nižšími potenciálními ztrátami z nesprávných rozhodnutí. K těm by mohlo dojít na základě nesprávných rozhodnutí bez znalosti nejistoty (kapitola 16).

Poznámka: Za použití vhodné statistické metody lze aplikovat levnější nevyvážený experimentální model, kde je dvakrát analyzován jen jeden duplikátní vzorek (Příloha D, [20]).

**15.2** Vypočítat celkové náklady je pro ostatní metody odhadů nejistoty náročnější. Mezilaboratorní porovnání odběrů s sebou nese náklady na nejméně osm různých účastníků (pro odpovídající úroveň spolehlivosti [17]) a je tudíž mnohem nákladnější než v případě duplikátní metody. Modelový přístup bude vyžadovat detailní informace o materiálu, z něhož jsou vzorky odebírány. Tyto hodnoty mohou být obecně dostupné pro materiály relativně konzistentní v rámci mnoha dávek. Náklady tak mohou být nižší než při užití empirických metod, vyžadujících mnoho speciálních měření každé dávky. Je tedy třeba zabývat se tím, v jaké míře je nejistota během prvotní validace odhadnuta pro konkrétní kombinaci techniky odběru materiálu a zda a jak je tato hodnota pravidelně sledována anebo aktualizována pomocí pravidelného kontrolního schématu řízení kvality vzorkování (kapitola 1). Zdálo by se tedy logické posuzovat celkový rozpočet potřebný pro validaci a řízení kvality odběru oproti nákladům spojeným s chybnými rozhodnutími, založenými na nepřiměřených odhadech nejistoty.

### 16 Posouzení vhodnosti měření pro daný účel pomocí nejistoty

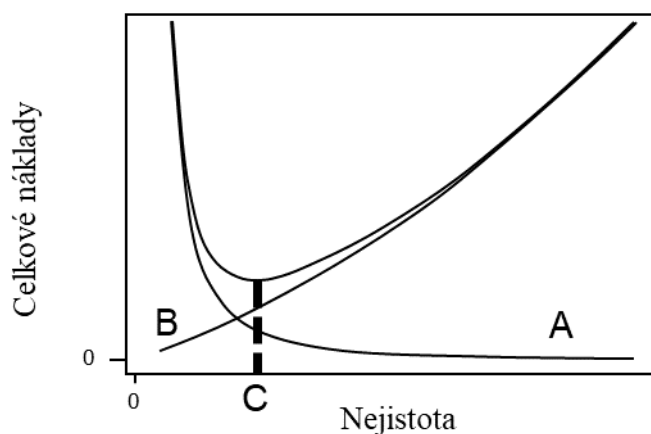
**16.1** Řádná znalost nejistoty vyplývající z odběru vzorku musí být automaticky součástí posuzování vhodnosti pro daný účel měření. Pro nastavení kritérií vhodnosti měření pro daný účel byly navrženy tři metody. První metoda nastavuje doplňkovou mez maximální přijatelné hodnoty nejistoty (tedy **cílové nejistoty**) [43, 44]. Hodně se využívá v analytické oblasti, kde se pracuje s cílovou relativní nejistotou objektu (např. 10 %). Problém této metody je, že ne vždy má vztah k zamýšlenému účelu, pro nějž uživatel vyžaduje měření.

**16.2** Druhá metoda porovnává rozptyl způsobený měřením (odběrem a analýzou) s rozptylem měření mezi různými vzorkovanými objekty. Existuje mnoho situací, kde je cílem měření porovnat koncentrace různých objektů, například horninový výzkum, jehož cílem je nalezení objektu s výrazně vyšší koncentrací žádaného prvku (např. zlata). Jedním ze způsobů použití této metody je nastavení kritéria vhodnosti pro daný účel tak, aby rozptyl měření nepředstavoval více než 20 % celkového rozptylu (definovaného rovnicí 2) [45].

**16.3** Třetí a nejběžněji používaná metoda posouzení vhodnosti měření pro daný účel posuzuje vliv samotného měření na jeho konečný účel. Všechna analytická měření se provádějí proto, aby bylo možné podpořit rozhodnutí. Toto rozhodnutí může být buď správné, či nesprávné. Nesprávné rozhodnutí je pravděpodobnější při vysoké nejistotě, což způsobí zvýšení nákladů. Uvažujme například výrobu materiálu se specifikací maximální přípustné

hladiny nečistoty<sup>h</sup>. Každá várka materiálu je analyzována pro stanovení úrovně nečistot. ‚Falešně pozitivní výsledek‘ má za následek vyřazení či zbytečné přepracování várky za účelem snížení zdánlivě nevyhovující úrovně nečistot. Opakem je případ ‚falešně negativního výsledku‘, kdy je defektní dávka dodána zákazníkovi; tato situace může vyžadovat finanční kompenzaci. K oběma situacím dochází spíše tehdy, když je nejistota vyšší. Nabízí se tedy úvaha, že je měření třeba provádět tak, aby byla dosažitelná nejistota co nejmenší. Nicméně platí, že snižování nejistoty měření rapidně zvyšuje náklady s tím spojené. Pravidlo z praxe praví, že tam, kde nejistotě dominuje náhodná variabilita, jsou náklady na měření nepřímo úměrné druhé mocnině nejistoty; dvojnásobné snížení nejistoty znamená čtyřnásobné zvýšení nákladů.

**16.4** Skutečně výdaje váží se k určitému rozhodnutí zahrnují náklady na měření a dodatečné překročení nákladů kvůli špatným rozhodnutím. Z výše uvedeného vyplývá pro sumu nákladů, že má své minimum pro určitou hodnotu nejistoty (obrázek 6). Tato hodnota nejistoty vymezuje vhodnost pro daný účel.



Obr. 6. Funkce ztrát v závislosti na nejistotě měření. Křivka A představuje náklady měření. Křivka B ukazuje náklady nesprávných rozhodnutí. Součet obou křivek (celkové náklady zastoupené horní křivkou) má své minimum v bodě C, což je hodnota nejistoty měření, která může být považována za vhodnou pro zadaný účel.

**16.5** Otázkou nákladů je také optimální rozdělení zdrojů mezi odběr a analýzu. I po jednoduchém zvážení (bez uvážení nákladů) je jasné, že nejistoty odběru a analýzy je nutno rámcově vybalancovat. Pokud je například nejistota odběru a analýzy rovna deseti, respektive třem jednotkám, má celková nejistota měření hodnotu  $\sqrt{10^2 + 3^2} = 10,4$ . Snížení nejistoty analýzy příliš neovlivní nejistotu celkovou: pokud ji snížíme řekněme na 1 jednotku, bude celková nejistota snížena podle vztahu  $\sqrt{10^2 + 1^2} = 10,05$ , což představuje bezvýznamnou změnu. Pokročilejší metoda bere do úvahy rozdílné náklady analýzy a odběru. Necht' jsou jednotkové náklady na odběr a analýzu A, respektive B (při stejné úrovni nejistoty). Optimální poměr nejistoty odběru  $u_{\text{odběru}}$  a nejistoty analýzy  $u_{\text{analýzy}}$  je vyjádřen vztahem

$$\frac{u_{\text{odběru}}}{u_{\text{analýzy}}} = \left( \frac{A}{B} \right)^{1/4}.$$

<sup>h</sup> Tento koncept lze též použít v situacích, kdy jsou pro materiály stanoveny předpisem minimální koncentrace analytu. V tom případě lze použít termíny ‚falešná shoda‘ a ‚falešná neshoda‘

Tento poměr zajišťuje jak minimální finanční náklady při dané celkové nejistotě  $\sqrt{u_{\text{odběr}}^2 + u_{\text{analýzy}}^2}$ , tak minimální úroveň nejistoty při daných nákladech [46].

Metody modifikování nejistoty odběru vzorků probírá příloha E. Udržení provozních nákladů na totálním minimu však není vždy dosažitelné či nezbytné.

## 17 Důsledky pro plánování odběru a pro strategie měření

### 17.1 Odborné posudky a konzultace

Odběr vzorků a proces následné analýzy zahrnují velké množství aktivit (viz kapitolu 4). Různé části procesu jsou často prováděny rozdílnými osobami. Ty mohou mít zcela odlišné znalosti o účelu, a co je zásadnější, o vlivech různých částí procesu. Obecně platí, že všechny osoby zapojené do procesu disponují dobrou znalostí určité části procesu, jen málokdo má ale dostatečný přehled o celém procesu. Je skutečně důležité, aby plánovači, pokud to lze, zapojili do plánování odběru vzorků analytické chemiky a zkušené techniky pro odběr vzorků. Též je rozumné zapojit ve většině případů experty na statistiku (viz níže). Ti, kteří rozhodují (tedy manažeři a lidé, působící v souvislosti s odběrem), by měli být zapojeni do plánování nových aplikací. Konzultace ze strany správního orgánu je též žádoucí, pokud má technika odběru splňovat předpisy.

Ačkoliv jsou zásady této příručky použitelné v plné šíři, může být odborná pomoc z oblasti statistiky vždy cenná, a v některých případech by se měla být pokládat za zcela nezbytnou. Mezi tyto případy patří:

- když nejsou zjištěná nebo očekávaná rozložení četnosti normální, například když obsahují výsledky více než 10 % odlehklých hodnot nebo když výsledky vykazují značné asymetrické rozdělení;
- když na spolehlivém odhadu nejistoty závisejí velké finanční a sociální dopady;
- když je nutno stanovit konfidenční interval pro odhad nejistoty nebo při složitějších plánech odběru pro samotné výsledky měření;
- když je strategie odběru složitější než prostý náhodný odběr s opakovaným měřením, např. při použití stratifikovaného odběru vzorků.

### 17.2 Zamezení vychýlení vzorkování

Metody popsané v této příručce jsou vhodné pro určení variability vzorkování. Nejistotu pramenící z možného vychýlení vzorkování ale můžeme vyhodnocovat pouze s použitím složitějších metod. Proto je třeba věnovat maximální pozornost minimalizaci potenciálních zdrojů vychýlení. Mezi ně patří možné vychýlení související s diferenciálním vzorkováním způsobeným velikostí částic, hustotou či průtokem; vychýlení z výběru odběrových bodů; vlivy použití různého zařízení k odběru atd. Dokud nejde prokázat, že lze mít tyto vlivy dostatečně pod kontrolou či dokud nejsou plně popsány v rámci použité techniky odběru, je zapotřebí odborné znalosti metodologie odběru vzorků.

### 17.3 Plánování odhadu nejistoty

Při odběrech vzorků by se měly uvažovat alespoň některé opakované odběry a měření, aby se dala vyhodnotit nejistota výsledků.



### 17.4 Kritéria vhodnosti pro daný účel

Plánování by ideálně mělo začít stanovením jasných kritérií vhodnosti pro daný účel. Zohlednit je třeba relativní náklady a nejistoty měření a analýzy, pokud jsou nám tyto informace k dispozici nebo pokud lze tyto údaje dopředu stanovit. V kapitole 16 jsou probrány způsoby optimalizace úsilí spojeného s odběrem a analýzou.

### 17.5 Použití dat z předchozí validace

Hlavní nejistoty spojené s analytickým měřením se často odhadují v průběhu validace analytické metody nebo na jejím podkladě, což je proces, který se provádí před vlastním použitím metody. Je třeba patřičně uvážit, zda by měla variabilita zjištěná v rámci odběrového pokusu nahradit či ovlivnit nejistotu analytického měření stanovenou s použitím předchozích dat, či zda by měla tato variabilita sloužit jen pro kontrolu. S ohledem na tuto skutečnost je třeba poznamenat, že variabilita pozorovaná během relativně krátkých sérií analýz málokdy postačuje k odhadu nejistoty. Dlouhodobé studie jsou obecně spolehlivější. Spoléhat se na data získaná během předchozí validace je tedy bezpečnější, což neplatí v případech, kdy je pozorovaná variabilita výrazně vyšší.

Nejistoty související s variabilitou odběru vzorku lze dopředu odhadnout, zvláště pokud se počítá s plánováním a zavedením dlouhodobého programu odběru vzorků. Za těchto podmínek je zpravidla rozumné získat prvotní odhad nejistoty pramenící z odběru. Aktuální studie pak lze použít pro průběžnou kontrolu platnosti odhadů nejistot, například s použitím principů interního řízení kvality (viz kapitolu 13).

### 17.6 Přijatelnost nejistoty odběru

Před předáním výsledků měření se musí nejprve posoudit, zda jsou výsledky měření přijatelné a zda kvalitou splňují podmínky stanovené pro celkovou nejistotu a pro její složku pramenící z odběru. Tyto podmínky zpravidla vycházejí z kritérií vhodnosti pro daný účel určených před samotným měřením.

### 17.7 Odhad nejistoty pro měření na místě a *in situ*

Bylo ukázáno, že empirický odhad nejistoty ‚duplikátní metodou‘ lze použít na měření provedená jak na místě (,on-site‘) [47] tak i *in situ* [48] (tedy bez odstranění vzorku). Lze ji použít na *in situ* měření prováděna v makro měřítku (cm) i mikro měřítku ( $\mu\text{m}$ ) [49]. Pro *in situ* měření však zůstávají nedořešeny některé otázky. Není například jasné, zda by *in-situ* a odpovídající laboratorní měření v případě půdy měla být porovnatelná, když zkušební vzorek pro laboratorní měření mohl být vysušen, proset či jinak změněn. Tyto úpravy mohou nepochybně způsobit evidentní vychýlení mezi měřeními provedenými v laboratoři a *in situ*, následně pak ovlivnit vyhodnocení nejistoty. Obdobný problém nastává například v případě určitých aplikací na *in situ* měření radioaktivity. Laboratorní měření jsou totiž obvykle prováděna na výrazně menším zkušebním vzorku, než se používá při *in situ* měření gama záření.

### **Příloha A: Příklady**

#### Úvod

Nejefektivnějším způsobem, jak vysvětlit metodologie popsané v hlavním textu této příručky, je uvedení názorných příkladů. Tyto příklady nemohou obsáhnout všechny situace, ale ukazují, jak mohou být využity základní principy při různých situacích v rozmanitých odvětvích. Tato odvětví zahrnují potraviny (výroba a prodej), krmiva pro zvířata a životní prostředí (půda a voda). Všechny příklady jsou členěny podle stejného základního formátu, aby to pomohlo jejich úplnému pochopení a porovnatelnosti.

Poznámka: Aby bylo možné zkontrolovat výpočty, tyto příklady vykazují více číslic, než by se obvykle uvádělo pro nejistotu měření. V praxi je málokdy užitečné uvádět nejistotu měření na více než dvě významné číslice ([1], odstavec 9.5.1).

## Příklad A1: Dusičnany v salátu pěstovaném ve skleníku

Měřená veličina				Odhad nejistoty		
Analyt / metoda	Jednotka	Odvětví / matrice	Objekt(y) odběru vzorku	Účel	Strategie	Statistická metoda
Dusičnany/extrakce horkou vodou a stanovení pomocí HPLC	mg kg <sup>-1</sup> jak bylo obdrženo	Potraviny / hlávkový salát	1 sektor ledového salátu pěstovaného ve skleníku	Nejistota – souhrnná měření, vzorkování a analýza	Empirická – duplikátní metoda	Robustní ANOVA na hodnoty koncentrace

### 1 Cíl

Odhad nejistoty měření a příspěvků nejistot ze vzorkování a analýzy pro rutinní monitorování salátu pěstovaného ve skleníku při použití standardní techniky odběru vzorku.

### 2 Úkol a vzorkovaný objekt

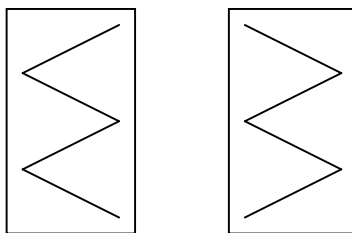
Dusičnany jsou nezbytné pro zdraví rostlin, zajímají nás i ze zdravotního hlediska spojeného s konzumací jejich zvýšených dávek. Koncentrace dusičnanů v salátu se pravidelně monitorují ve shodě s požadavky ES. Koncentrace se odhadují pro každý sektor (pole) o počtu až 20 000 hlávek salátu a výsledky se pro každý jednotlivý sektor porovnají s příslušnou směrnicí. Každý sektor je podle dohody nutno považovat za cíl vzorkování spíše než jednotlivé hlávky salátu. Aby bylo možné spolehlivě porovnat naměřené koncentrace dusičnanů s evropskou regulační prahovou hodnotou [51] (4500 mg kg<sup>-1</sup>), je potřebný odhad nejistoty měření.

### 3 Postup odběru vzorku

Přijatý postup pro tento účel stanoví, že směsný vzorek má být připraven z 10 hlávek salátu sklizených z každého sektoru salátu [52]. Saláty se vybírají tak, že se prochází vybraný sektor ve tvaru písmene W nebo ve tvaru pěti bodů (jako na hrací kostce). Tento postup se aplikuje na všechny sektory bez ohledu na jejich velikost. Vzorky se odebírají ráno a přepraví do smluvní analytické laboratoře v boxech chlazených ledem tak, aby tam dorazily do 24 hodin od odběru vzorku.

### 4 Plán postupu – duplikátní metoda (článek 9.4.2)

Bylo vybráno minimálně osm sektorů k zařazení do protokolu pro odhad nejistoty. Pro každý z těchto sektorů byl odebrán k rutinnímu vzorku (S1) navíc druhý vzorek 10 hlávek (S2). Tento duplikátní vzorek byl vybrán tak, aby vyjadřoval odchylky, které se mohou objevit kvůli nejasnostem v technice odběru, např. místu začátku W tvaru a jeho orientaci.



Obr. A1.1. Příklad ‚duplikátní metody‘. Příklad, jak lze použít duplikátní metodu. Pokud použijeme tvar W jako příklad, postup určuje tvar, ale ne místo nebo orientaci. W je stále stejné, ať už začneme na levé straně nebo na pravé. Deset hlávek se sklídí podél čáry písmene W tak, aby se vytvořil směsný vzorek z jednoho sektoru.

### 5 Odběr vzorku a analýza v laboratoři

Primární vzorky byly po přijetí v laboratoři zmrazeny. Dílčí vzorek (hlávka salátu) z 10 hlávek vzorku byl nakrájen na 4 stejné čtvrtiny, dvě čtvrtiny byly odloženy. Tento postup se opakoval pro každou z 10 částí ve vzorku. Výsledných 20 čtvrtí bylo umístěno v Hobartově přístroji a homogenizováno tak, aby se vytvořil směsný vzorek. Byly odebrány dva analytické zkušební podíly (10 g). Každý zkušební podíl byl extrahován pomocí horké vody a koncentrace dusičnanů byla stanovena HPLC (UV detektor). Vzorky pro řízení kvality (s přidavkem standardu do matrice) byly analyzovány paralelně s reálnými vzorky. Nebylo zaznamenáno žádné významné analytické vychýlení (bias), a proto není nutná žádná korekce výsledných dat. Hodnoty původního měření použité pro odhad nejistoty byly odpovídajícím způsobem zaokrouhleny a nebylo použito žádné potlačení hodnot menších než nula nebo mez detekce.

### 6 Výsledky

Nejlepší odhady koncentrace dusičnanů v každém z 8 sektorů jsou uvedeny v tabulce A1.1.

**Tabulka A1.1:** Měření koncentrace ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dusičnanů v 8 duplikátních vzorcích. Duplikátní vzorky jsou označeny S1 a S2. Podobně jsou duplikátní analýzy označeny A1 a A2. Tedy DS1A2 (hodnota  $4754 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je analýza 2 vzorku 1 ze vzorkovaného objektu D

Vzorek vzorkovaný sektor	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

Před použitím statistických metod je dobré překontrolovat data, aby se zjistila obecná úroveň variability. Analytické duplikátní vzorky (např. BS1A1 a BS1A2) se od sebe neliší obvykle

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

o více než  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , což znamená, že analytická preciznost je menší než 10 %. Duplikátní vzorky (např. DS1 a DS2) se shodují méně, ale celkově se liší o méně než 20 %. Nicméně jeden ze sektorů (C) vykazuje větší rozdíl, což může naznačovat odlehlý výsledek.

Vyčíslení náhodné složky nejistoty měření a dvou z jejích základních složek (odběr vzorku a analýza) bylo provedeno za pomoci robustní analýzy rozptylu (RANOVA [53], příloha C3, s výstupem na obrázku A 1.2). V tomto případě byla použita robustní ANOVA, a to jednak proto, že odlehlé hodnoty v tomto relativně dobře kontrolovaném prostředí jsou spíše anomáliemi než odrazem základního statistického souboru, jednak jako prevence před analytickými odlehlými výsledky.

Poznámka: Robustní metody by se *neměly* používat tam, kde se objevují zřetelně odlehlé výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných přísadků nebo objektů, ledaže by konkrétní realizace uvažovala pro část předpokládané struktury chyb nikoliv normální rozdělení ([33, 23]).

VÝSLEDKY KLASICKÉ ANOVA				
Průměr = 4345,5625				
Směrodatná odchylka (celková) = 774,5296				
Suma čtverců = 12577113    4471511    351320				
	mezi cílovými objekty vzorkování		analýza	
Směrodatná odchylka	556,2804	518,16089	148,18063	
Procentní rozptyl	51,583582	44,756204	3,6602174	
VÝSLEDKY ROBUSTNÍ ANOVA :				
Průměr = 4408,237				
Směrodatná odchylka (celková) = 670,57617				
	mezi cílovými objekty vzorkování		analýza	měření
Směrodatná odchylka	565,39868	319,04834	167,94308	360,5506
Procentní rozptyl	71,090791	22,636889	6,2723172	28,909209
Relativní nejistota	-	14,474814	7,6193626	16,357719
(% při 95% konfidenční úrovni)				

Obr. A1.2. Výstup klasické a robustní ANOVA pro data z tabulky A1.1. Výsledek z ANOVA pro získaná data tvoří vyváženou experimentální strategii ( $n = 8$ , tabulka A1.1). Pro srovnání jsou uvedeny robustní i klasické odhady. Odhady směrodatné odchylky jsou vypočítány pro rozdíly 'mezi objekty' ( $S_{\text{mezi objekty}}$ ), 'v rámci objektu' ( $S_{\text{samp}}$ ) a mezi chemickými analýzami ( $S_{\text{analýzy}}$ ). Výsledky jsou uvedeny ve stejných jednotkách koncentrace jako vstupní data (tj. v tomto případě v  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Vyčlenění robustních odhadů z tohoto výstupu poskytuje

$$s_{\text{odběr}} = 319,05 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{\text{analýzy}} = 167,94 \text{ mg kg}^{-1}$$

Rovnice 1 může být použita k výpočtu

$$s_{\text{měření}} = \sqrt{(s_{\text{odběr}}^2 + s_{\text{analýzy}}^2)} = 360,55 \text{ mg kg}^{-1}$$

To lze použít jako odhad náhodné složky standardní nejistoty ( $u$ ).

Rozšířená relativní nejistota je dána rovnicí 4 (str. 19) jako

$$U_{\text{měření}} = 2 * 100 * 360,55 / 4408 = 16,4 \% \text{ (z hodnoty koncentrace)}$$

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

Pro samotný odběr vzorku je podobně rozšířená relativní nejistota (náhodná složka) dána jako

$$U_{\text{odběru}} = 2 \cdot 100 \cdot 319,05 / 4408 = 14,5 \%$$

Pro srovnání je uvedena rozšířená nejistota příspěvku analýzy (náhodná složka)

$$U_{\text{analýzy}} = 2 \cdot 100 \cdot 167,94 / 4408 = 7,6 \%$$

Tato hodnota je menší než obvyklá mez stanovená v rámci interního analytického řízení kvality (např. 10 %).

Odhady analytické výtěžnosti se statisticky nelišily od 100% výtěžnosti (tzn., že nebylo nalezeno analytické vychýlení). V tomto případě proto nebyl přiřazen další přídavek k nejistotě, který by odpovídal analytickému vychýlení.

### 7 Poznámky

Tento odhad nejistoty nezahrnuje jakýkoliv odhad možného vychýlení způsobeného vzorkováním.

### 8 Zhodnocení vhodnosti těchto měření k danému účelu

Primární kritérium vhodnosti postupu se řídí procentuální hodnotou celkového rozptylu (článek 16.2). Pokud se používá RANOVA, program vypočítá, jakým dílem přispívají (v procentech) rozptyly mezi objekty, v rámci jednoho objektu (nebo odběru vzorku) a analýzy k celkovému rozptylu (obrázek A1.2). Pro tento příklad dusičnanů v salátu je maximální příspěvek k celkovému rozptylu tvořen rozptylem mezi objekty (71,1 %). Spojením příspěvku odběru vzorku (22,6 %) a analýzy (6,3 %) je jasné, že kombinovaný postup měření přispívá 28,9 % k celkovému rozptylu. To je nepatrně více, než je ideálních 20 %. Z toho plyne, že odběr vzorku je dominantním faktorem, který způsobuje 78,2 % rozptylu měření.

Vhodnost pro daný účel lze také posoudit pomocí metodiky optimalizované nejistoty (OU). Tato metoda se zabývá posouzením vhodnosti pro daný účel s finančními úvahami (oddíl 16.3) [54]. V tomto případě je možné prokázat, že pro dosažení vhodnosti pro daný účel je požadováno zvýšení z 10 hlávkového na 40 hlávkový směsný vzorek (dodatek E a [55]).

### 9 Výsledky a interpretace

Pro každý sektor salátu (vzorkovaný objekt) byla koncentrace dusičnanů ze směsného vzorku 10 hlávek porovnána s limitní hodnotou ( $4500 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Každá koncentrace dusičnanů by měla být uvedena s nejistotou měření (16,4 % z naměřené hodnoty), tabulka A1.2. Interpretace, zda některá várka přesahuje mezní hodnotu, založená na měření a příslušné nejistotě, závisí na formulaci příslušné směrnice [42].

### 10 Souhrn

Nejistota měření		
Odběr vzorku	Analýza	Celková
14,5 %	7,6 %	16,4 %

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

**Tabulka A1.2:** Uváděná koncentrace dusičnanů pro jednotlivé série s příslušnou nejistotou měření

<b>Vzorek vzorkovaný sektor</b>	<b>S1A1</b>	<b>Rozšířená nejistota</b>
A	3898	639,3
B	3910	641,2
C	5708	936,1
D	5028	824,6
E	4640	761,0
F	5182	849,8
G	3028	496,6
H	3966	650,4

Koncentrace dusičnanů pro S1A1 (rutinní vzorek) jsou uvedeny s odpovídajícími nejistotami měření (vypočítány pro  $U = 16.4\%$ ). Například objekt F má hodnotu měřené veličiny (nebo pravou hodnotu) mezi  $4332 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $6032 \text{ mg kg}^{-1}$ .

## Příklad A2: Olovo v kontaminované ornici

Měřená veličina				Odhad nejistoty		
Analyt / metoda	Jednotka	Odvětví / matrice	Objekt(y) odběru vzorku	Účel	Strategie	Statistická metoda
Celkový obsah olova /ICP-AES	mg kg <sup>-1</sup> sušina	Životní prostředí/ ornice	100 objektů – každý o rozloze 30 m × 30 m, v hloubce 0–150 mm	Nejistota – celkového měření, vzorkování a analýzy Faktor nejistoty	Empirická – duplikátní metoda	Robustní ANOVA na hodnoty koncentrace a klasická ANOVA po logaritmické transformaci

### 1 Cíl

Provést odhad nejistoty měření a příspěvků z odběru vzorku a analýzy pro každý ze 100 různých vzorkovaných objektů na jedné lokalitě za použití obvyklé techniky odběru vzorku.

### 2 Úkol a vzorkovaný objekt

Šetření probíhalo na devítihektarovém pozemku jako součást hodnocení půdy pro zamýšlenou bytovou výstavbu [56]. Za nejdůležitější prvek pro hodnocení rizika pro lidské zdraví se považovalo olovo. Abychom mohli porovnat koncentraci olova v půdě s předepsanou národní regulační mezní hodnotou (450 mg kg<sup>-1</sup>), bylo nutné odhadnout koncentraci olova a nejistotu měření pro každý ze 100 vzorkovaných objektů.

### 3 Postup odběru vzorku

Sto vzorků ornice (nominální hloubka 0–150 mm) bylo odebráno na 100 místech ručním spirálovým vrtákem (průměr 25 mm). Tato místa byla rozložena na pravidelné síti s rozstupem mezi vzorky 30 m (tabulka A2.1), a proto se předpokládá, že každý vzorek reprezentuje plochu 30 m krát 30 m. Vyměřování bylo provedeno měřicím pásmem a kompasem.

### 4 Plán postupu – duplikátní metoda (článek 9.4.2)

Deset vzorků (tj. 10 % z celkového množství) z náhodně vybraných míst bylo odebráno duplikátně s použitím tzv. vyvážené strategie (obr. 2). Duplikátní vzorky byly odebrány ve vzdálenosti 3 m od původního vzorku v náhodném směru. To mělo za cíl vyjádřit nejednoznačnost v postupu vzorkování, nejistotu místa odběru vzorku (tj. chybu vyměřování) a také vliv malé heterogenity naměřených koncentrací uvnitř specifikovaného objektu. Pro odhad analytického vychýlení v celém rozsahu koncentrací bylo vybráno k analýze i 6 certifikovaných referenčních materiálů půd (CRM).

### 5 Odběr vzorku a analýza v laboratoři

Primární vzorky byly vysušeny přes noc při 60 °C, rozdrceny a prosety tak, aby se odstranily částice s přirozenou velikostí zrna větší než 2 mm (podle definice půdy). Prosáté vzorky (< 2 mm) byly rozemlety (95 % < 100 μm) a promíchány. Navážky vzorku 0,25 g byly



rozloženy v kyselině dusičné a chloristé a pak bylo stanoveno olovo metodou ICP-AES [57]. Měření probíhala při plném analytickém řízení kvality (AQC) a byla korigována na koncentraci slepého vzorku tam, kde byly tyto hodnoty statisticky odlišné od nuly. Původní naměřené hodnoty použité pro odhad nejistoty nebyly zaokrouhlovány a nebylo použito žádné potlačení hodnot menších než nula nebo mez detekce.

## 6 Výsledky

### 6.1 Počáteční odhad relativní nejistoty

Nejlépe odhady koncentrace olova pro každé ze 100 míst objektu jsou uvedeny ve formátu mapy (tabulka A 2.1).

**Tabulka A2.1:** Naměřené koncentrace olova v každém objektu na vzorkovací síti ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), uvedeny v aktuálních souřadnicích použitých v pravidelné vzorkovací síti (odstup 30 m). [56]. Je patrný vysoký stupeň variability mezi místy, zhruba faktorem 10. Variabilita do hodnoty 10 pro tato místa vybraná náhodně (tj. A4, B7, C1, D9, E8, F7, G7, H5, I9 a J5) byla použita k odhadu nejistoty odběru vzorku (tabulka A2.2). Tato variabilita uvnitř objektu je významná (například faktor 2), ale podstatně nižší než variabilita mezi objekty.

Řada	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	474	287	250	338	212	458	713	125	77	168
2	378	3590	260	152	197	711	165	69	206	126
3	327	197	240	159	327	264	105	137	131	102
4	787	207	197	87	254	1840	78	102	71	107
5	395	165	188	344	314	302	284	89	87	83
6	453	371	155	462	258	245	237	173	152	83
7	72	470	194	82.5	162	441	199	326	290	164
8	71	101	108	521	218	327	540	132	258	246
9	72	188	104	463	482	228	135	285	181	146
10	89	366	495	779	60	206	56	135	137	149

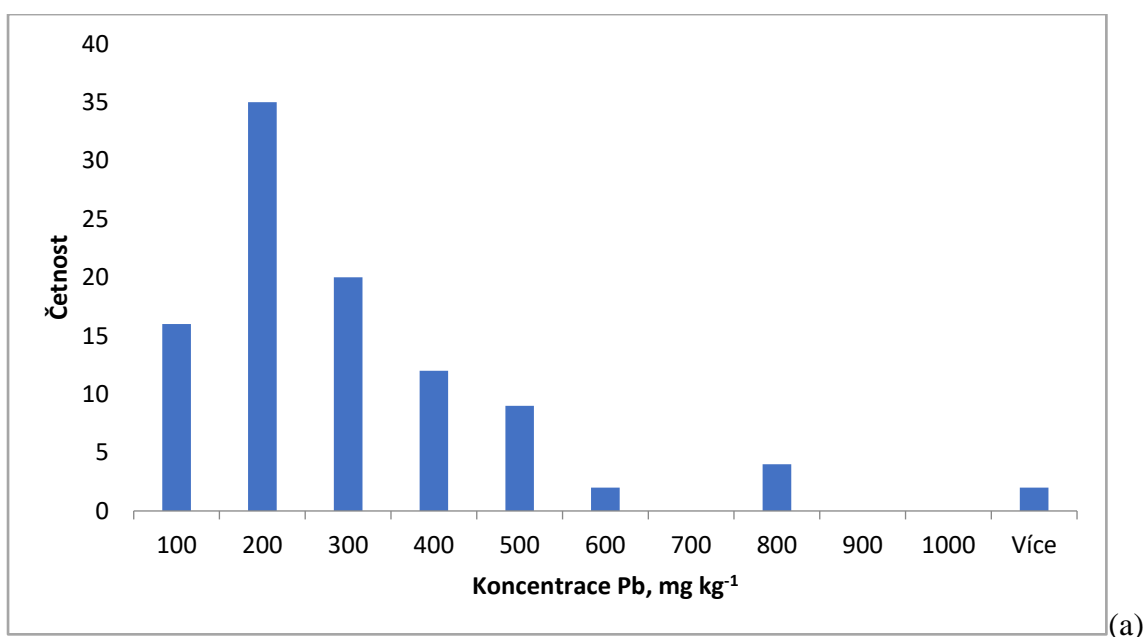
K odhadu nejistoty byla použita čtyři měření vyvážené strategie pro každý z 10 vzorkovaných objektů, vybraných pro duplikování (tabulka A2.2). Vizuální kontrola dat umožňuje počáteční kvalitativní zhodnocení relativní významnosti daných dvou zdrojů nejistot měření. Nízká úroveň shody mezi hodnotami koncentrace u některých duplikátních vzorků svědčí o vysoké nejistotě odběru vzorku (např. S1 ve srovnání s S2 pro objekt D9). Shoda mezi analytickými duplikáty (A1 a A2) je obecně pro většinu vzorků mnohem lepší (<10% rozdíl) než shoda mezi vzorkovanými duplikáty.

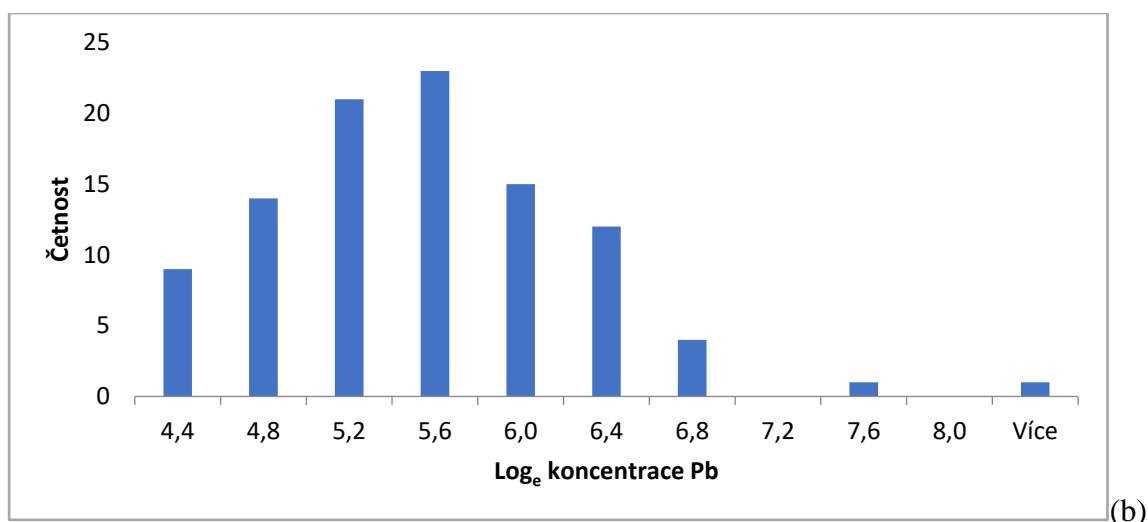
## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka A2.2:** Měření koncentrací olova ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) v 10 duplikátních vzorcích z celkového počtu 100 objektů při průzkumu kontaminované zeminy (tabulka A2.1) [56]. Duplikátní vzorky jsou označeny S1 a S2. Podobně jsou duplikátní analýzy označeny A1 a A2. Tudiž D9S1A2 (o hodnotě  $702 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je analýza 2 ze vzorku 1 ze vzorkovaného objektu D9. Uvedené hodnoty jsou pro přehlednost zaokrouhleny a použity pro následující výpočty, ale obecně se doporučuje pro tyto výpočty použití nezaokrouhlených hodnot.

Vzorek vzorkovaný objekt	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

Vizuální kontrola histogramu naměřených hodnot koncentrace olova v místě (Obr. A2.1a) naznačuje, že rozdělení četností je kladně zešikmené. Toto zešikmení lze do značné míry odstranit pomocí přirozených logaritmů těchto naměřených hodnot, což vede k přibližně normálnímu rozdělení (obr. A2.1b).





Obr. A2.1 Histogramy koncentrace Pb (v mg kg<sup>-1</sup>) měřené ve 100 vzorcích půdy znázorněných na (a) původní lineární stupnici, (b) po použití přirozených logaritmů.

Použitím původních netransformovaných hodnot měření (tabulka A2.2) lze náhodnou složku nejistoty měření a dvě z jejích hlavních složek (vzorkování a analýza) kvantifikovat pomocí robustní analýzy rozptylu (například pomocí programu RANOVA2 [53]). Robustní statistika předpokládá normální rozdělení, ale zohledňuje odlehlé hodnoty, které jsou patrné v těchto datech (např. objekt A4, duplikát vzorku D9S1/S2, analytický duplikát B7S2A1/A2), a ve většině podobných sad dat [33] (ale viz Poznámka v Příkladu A1, část 6). Odhady nejistoty byly zprůměrovány pro 10 objektů za předpokladu, že v daném rozsahu koncentrací se nejistota významně nemění. Nejistota je vyjádřena v relativních jednotkách tak, aby byla použitelná pro tento rozsah koncentrací (článek 14.3).

Vyčlenění robustních odhadů z tohoto výstupu (obrázek A2.2) poskytuje:

$$s_{\text{odběru}} = 123,8 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{\text{analýzy}} = 11,1 \text{ mg kg}^{-1}$$

Rovnice 1 může být použita k výpočtu

$$s_{\text{měření}} = \sqrt{(s_{\text{odběru}})^2 + (s_{\text{analýzy}})^2} = 124,3 \text{ mg kg}^{-1}$$

To lze použít jako odhad náhodné složky standardní nejistoty ( $u$ ).

Rozšířená relativní nejistota je dána rovnicí 4 (str.19) s koeficientem rozšíření 2, jako

$$U_{\text{měření}} = 2 * 100 * 124,3 / 297,3 = 83,63 \% \text{ (z hodnoty koncentrace)}$$

Pro samotný odběr vzorku je podobně rozšířená relativní nejistota (náhodná složka) dána jako

$$U_{\text{odběru}} = 2 * 100 * 123,8 / 297,3 = 83,29 \%$$

### Klasická ANOVA

Průměr	317,8	Počet objektů 10		
Celková směrodatná odchylka	240,19			
	<u>Mezi</u>	<u>Odběr</u>	<u>Analýza</u>	<u>Měření</u>
	<u>objekty</u>	<u>vzorku</u>		
Směrodatná odchylka	197,55	135,43	17,99	136,62
% celkového rozptylu	67,65	31,79	0,56	32,35
Rozšířená relativní nejistota (95%)		85,23	11,32	85,98
Faktor nejistoty (95%)		2,6032	1,12	2,6207

### Robustní ANOVA

Průměr	297,31			
Celková směrodatná odchylka	218,49			
	<u>Mezi</u>	<u>Odběr</u>	<u>Analýza</u>	<u>Měření</u>
	<u>objekty</u>	<u>vzorku</u>		
Směrodatná odchylka	179,67	123,81	11,144	124,31
% celkového rozptylu	67,63	32,11	0,26	32,37
Rozšířená relativní nejistota (95%)		83,29	7,50	83,63

Obr. A2.2. Výstup z RANOVA2 pro data získaná pro vyváženou experimentální strategii aplikovanou na původní hodnoty měření ( $n = 10$ , tabulka A2.2). Ukazuje klasické a robustní odhady průměru a rozptylů složek, uvedené ve statistickém modelu (Rovnice 1 a 2), vyjádřené jako směrodatné odchylky. Výstup také uvádí faktor rozšířené nejistoty vypočtený z hodnot transformovaných pomocí  $\log_e$  (na osmém řádku), diskutovaných v části 6.2 níže.

Pro srovnání jsou uvedeny robustní i klasické odhady. Odhady směrodatné odchylky jsou vypočítány pro rozdíly „mezi objekty“ ( $s_{\text{mezi-objekty}}$ ), v rámci 1 objektu ( $s_{\text{odběru}}$ ) a mezi chemickými analýzami ( $s_{\text{analýzy}}$ ). Výsledky jsou ve stejných jednotkách koncentrace jako vstupní data (tj.  $\text{mg kg}^{-1}$  v tomto případě), s výjimkou procenta celkového rozptylu, rozšířené relativní nejistoty a faktoru rozšířené nejistoty ( $^FU$ ).

Pro srovnání je uvedena rozšířená nejistota příspěvku analýzy (náhodná složka) daná

$$U_{\text{analytická}} = 2 * 100 * 11,1 / 297,3 = 7,5 \%$$

Tato hodnota je menší než obvyklé meze stanovené v rámci interního řízení analytické kvality (tj. 10 %).

## 6.2 Logaritmicky transformované hodnoty a faktor nejistoty

Druhým způsobem odhadu nejistoty je logaritmická transformace naměřených hodnot (tabulka A2.2), obvykle s použitím přirozeného logaritmu (zkráceně  $\ln$  nebo  $\log_e$ ), za předpokladu, že vykazují lognormální rozdělení. Histogram (Obr. A2.1) ukazuje, že variabilita mezi objekty je přibližně lognormální, ale v ideálním případě musíme posoudit rozložení četnosti variability vzorkování v rámci každého objektu. V tomto příkladu je pouze deset duplikátů vzorků, není tak možné plně charakterizovat toto rozdělení vzorků. Avšak neobvykle velký poměr průměrných měření na duplikátech vzorků pro dva cíle (4.3 pro G7 a 2.8 pro D9) však naznačuje kladné zešíkmení spojené s lognormálním rozdělením pro variabilitu vzorkování, podobné jako u variability mezi objekty (obr. A2.1). Kromě toho jsou

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

oba typy variability do značné míry řízeny heterogenitou analytu, o kterém se ukázalo, že často vykazuje podobnou formu rozdělení četnosti v širokém rozsahu prostorových měřítek [58].

Hodnoty, které jsou vypočteny použitím klasické ANOVA na hodnoty získané  $\log_e$  transformací, jsou uvedeny v tabulce A2.3. Střední hodnota v log-prostoru (5,478) udává geometrický průměr ( $239,4 \text{ mg kg}^{-1} = e^{5,478}$ ). Směrodatnou odchylku měření  $\log_e$ -transformovaných hodnot ( $s_{G,\text{měření}} = 0,4817$ ) lze použít pomocí rovnice 5 pro výpočet faktoru rozšířené nejistoty ( $2,6207 = e^{2 \cdot 0,4817}$ ).

$${}^F U = \exp(2s_G) \dots\dots\dots \text{rovnice 5 (opakováno z článku 9.5.3)}$$

Tento výpočet může být také proveden automaticky programem ANOVA, který provede logaritmickou transformaci původních hodnot měření, které jsou vstupem dat (výstup na obr. A2.2, řádek 8) [53].

**Tabulka A2.3:** Klasický výstup ANOVA použitý na přirozené logaritmy každé z naměřených hodnot koncentrace v tabulce A2.2.

Průměr	5,478			
Celková směrodatná odchylka	0,82337			
	<u>Mezi objekty</u>	<u>Odběr vzorku</u>	<u>Analýza</u>	<u>Měření</u>
Směrodatná odchylka	0,66775	0,4784	0,0567	0,4817
% celkového rozptylu	65,77	33,76	0,47	34,23

V tomto příkladu je hodnota  ${}^F U_{\text{měření}}$  2,62. Tomuto faktoru nejistoty evidentně dominuje příspěvek ze vzorkování,  ${}^F U_{\text{odběru}}$ , což je 2,60. Tato složka je zobrazena přímo ve výstupu ANOVA (obr. 2.2, řádek 8). Lze ji rovněž vypočítat přímo jako 2,6034 ( $= e^{2 \cdot 0,4784}$ ) dosazením hodnoty  $s_{G,\text{odběru}}$  ( $= 0,4784$ , tabulka A2.3) do rovnice 5.

**Tabulka A2.4:** Konfidenční meze (dolní LCL a horní UCL) a konfidenční interval (CI), vypočtené pro nominální naměřenou hodnotu koncentrace  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , je-li nejistota měření vyjádřena jako rozšířená relativní nejistota ( $U'$ ) nebo faktor rozšířené nejistoty ( ${}^F U$ ). Mnohem vyšší UCL pro přístup  ${}^F U$  lépe odráží kladné zešikmení výchozího rozdělení četnosti (obr. A2.1)

	Hodnota	LCL	Výpočet LCL	UCL	Výpočet UCL	CI kolem naměřené hodnoty
jednotky		$\text{mg kg}^{-1}$		$\text{mg kg}^{-1}$		$\text{mg kg}^{-1}$
$U'$	83,6 %	49	$300 - 83,6 \%$	551	$300 + 83,6 \%$	$\pm 251$
${}^F U$	2,62	115	$300/2,62$	784	$300 \times 2,62$	-185, + 484

Užitečným způsobem, jak porovnat tyto dva přístupy k výpočtu a vyjádření nejistoty, je porovnat výsledné 95% konfidenční meze (tabulka A2.4). Pro typickou naměřenou hodnotu koncentrace olova  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , s rozšířenou nejistotou 83,6 %, poskytuje dolní konfidenční mez (LCL) rovnu  $49 \text{ mg kg}^{-1}$  (tj.  $300 - 83,6 \%$ ) a horní konfidenční mez (UCL)  $551 \text{ mg kg}^{-1}$  (tj.  $300 + 83,6 \%$ ). Tím se získá symetrický konfidenční interval  $\pm 251 \text{ mg kg}^{-1}$ . Avšak při použití faktoru nejistoty se rovná LCL  $115 \text{ mg kg}^{-1}$  (tj.  $300/2,62$ ), a UCL je  $784 \text{ mg kg}^{-1}$

(tj.  $300 \times 2.62$ ). Tento konfidenční interval je jasně asymetrický kolem naměřené hodnoty od  $-185 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $+484 \text{ mg kg}^{-1}$  od naměřené hodnoty v uvedeném pořadí. Toto kladné zešíkmení je odrazem předpokladů učiněných o rozdělení původních naměřených hodnot (obr. A2.1a) Přístup pomocí faktoru nejistoty zahrnuje více několik velmi vysokých hodnot, s UCL dosahující k 784 spíše než jen k  $551 \text{ mg kg}^{-1}$ , a je tedy reprezentativnější pro rozptyl původních měření. Dále rozdělení četnosti původních naměřených hodnot naznačuje, že existuje více než 10 % odlehlých hodnot, což je mezní hodnota pro spolehlivý odhad nejistoty při použití této konkrétní robustní ANOVA [53]. Oba tyto faktory naznačují, že přístup využívající faktor nejistoty je pro tento případ spolehlivější.

### 6.3 Výpočet relativní nejistoty pomocí faktoru nejistoty

Ačkoli faktor nejistoty je někdy nejspolehlivějším způsobem vyjádření nejistoty měření, může být také užitečné vyjádřit ji z hlediska známější relativní nejistoty. Relativní nejistota ( $u'$ ) je obvykle vyjádřena jako procento (rovnice 4, strana 19), ale může být také vyjádřena jako zlomek z celku. Jak je popsáno v článku 9.5.3, lze zlomkovou hodnotu  $u'$  vypočítat ze směrodatné odchylky přirozených logaritmu měřených hodnot ( $s(\ln(x)) = s_G$ ) pomocí vztahu:

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

V tomto příkladu, kde  $s_{G,\text{měření}}$  je 0,4817, tato rovnice poskytuje  $u'$  rovnající se 0,5111 (tj. 51 %). Jelikož  $u'$  je vyšší než specifikovaná směrná hodnota 20 %, (tj.  $u' > 0.2$ ), není možno ji vynásobit 2, aby poskytla rozšířenou nejistotu.

### 6.4 Zahrnutí analytického vychýlení

Odhad analytického vychýlení poskytl hodnotu  $-3,41 \%$  ( $\pm 1,34 \%$ ) při použití lineárního funkčního vztahu [59] stanoveného mezi naměřenými hodnotami a certifikovanými hodnotami šesti CRM (tabulka A2.5).

V současné době zatím nepanuje shoda na tom, jak nejlépe zkombinovat náhodné a systematické vlivy v odhadu nejistoty, ačkoliv jsou známy čtyři možnosti [22]. Jednou z možností [37] je předpoklad, že analytické vychýlení (tj.  $-3,41 \%$ ) je typickou hodnotou pro účastníky mezilaboratorního porovnání. Jestliže se toto vychýlení a jeho vlastní nejistota ( $1,34 \%$ ) pak přidá do náhodné části nejistoty (při použití sumy čtverců), zvýší to rozptyl na hodnotu, kterou bychom zjistili při takovém mezilaboratorním experimentu. Logika tohoto přístupu vychází z toho, že dodatečná nejistota, která se projeví při mezilaboratorních porovnáních, je způsobena nepředvídatelným vychýlením uvnitř každé organizace. Tam, kde může být proveden odhad dalšího rozptylu způsobeného těmito vychýleními mezi různými laboratořemi, může být přidán do náhodné složky uvnitř jedné organizace. V tomto případě se standardní relativní analytická nejistota zvýší na  $5,24 \%$  [ $= (3,75^2 + 3,41^2 + 1,34^2)^{0,5}$ ]. Rozšířená analytická nejistota ( $10,48 \%$ ) je pak větší než analytická cílová hodnota  $10 \%$ , ale může být také užitečné provést srovnání s nezávislým odhadem analytické nejistoty měření provedeným ve vlastní laboratoři. Rozšířená nejistota pro celé měření se tak zvětší na  $83,95 \%$  [ $= (83,29^2 + 10,48^2)^{0,5}$ ], což se prakticky rovná čistě náhodné složce  $83,63 \%$ . Při použití přístupu pomocí faktoru nejistoty by byl přínos analytického vychýlení v tomto příkladu podobně zanedbatelný. V případech, kdy to není zanedbatelné, může být přínos zahrnut do  $FU$  pomocí publikovaných metod [21].

**Tabulka A2.5:** Měřené a certifikované hodnoty koncentrací olova pro CRM pro odhad vychýlení analytické metody [56]

Název CRM ( $n = 4$ )	Průměr ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Směrodatná odchylka ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Certifikovaná hodnota ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$U$ pro certifikovanou hodnotu (95% konf.)
NIST2709	19,7	3,2	18,9	0,5
NIST2710	5352,0	138,0	5532,0	80,0
NIST2711	1121,4	14,7	1162,0	31,0
BCR141	34,4	3,9	29,4	2,6
BCR142	36,2	4,6	37,8	1,9
BCR143	1297,5	33,0	1333,0	39,0

### 7 Poznámky

Tento odhad nejistoty nepočítá s žádným neodhaleným vychýlením způsobeným vzorkováním (článek 9.4.2). Protože ale nejistotě často dominuje heterogenita vzorkovaného objektu, jeví se vedle toho další nejistota vnášená vychýlením vzorkování jako nevýznamná (jak se ukázalo u analytického vychýlení). Pokud je požadována nejvyšší kvalita odhadu nejistoty, možná kvůli vyšším finančním dopadům při podhodnocení nejistoty, je vhodnější použít jednu nebo více propracovaných metod s použitím více vzorkařů anebo technik odběru (tabulka 5).

Pokud je měřená veličina (nebo pravá hodnota) definována jako průměrná koncentrace olova na úplně celé ploše, měla by nejistota zahrnovat příspěvek ze směrodatné odchylky vypočítané průměrné hodnoty, vyjádřený jako  $s_{\text{celk}}/\sqrt{n}$ . Pro tento příklad je  $s_{\text{celk}}$  403  $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $n = 100$  (tabulka A2.1) a nejistota průměru (291,9  $\text{mg kg}^{-1}$ ) je tedy 27,6 % této hodnoty při 95% konfidenční úrovni. Tuto hodnotu můžeme vypočítat bez znalosti individuálního příspěvku nejistoty ať odběru vzorku nebo analýzy; často jí dominuje *mezi-vzorky*. Alternativně, za předpokladu lognormálního rozdělení všech 100 naměřených hodnot (tabulka A2.1), je z těchto hodnot geometrický průměr 208  $\text{mg kg}^{-1}$  a  $s_{G, \text{celk}}$  0,733. Faktor nejistoty  $^F U$  geometrického průměru je 1,158 (tj.  $\exp [2s_{G, \text{celk}}/\sqrt{n}]$  pomocí rovnice 5), což poskytuje menší, ale asymetrický konfidenční interval -13,7 % až +15,8 % pro geometrický průměr.

### 8 Zhodnocení vhodnosti těchto měření k danému účelu

Při použití metody ‚procento celkového rozptylu‘ (článek 16.2), lze ve výstupu na obrázku A2.1 přisoudit procento celkového rozptylu ( $[\text{směrodatná odchylka (celková)}]^2$ ), příspěvkům ‚mezi objekty‘, odběru vzorku (uvnitř objektu) a analýze (v rámci vzorku). V tomto konkrétním případě je jasná převaha rozptylu ‚mezi objekty‘ (67,6 % z celkového rozptylu), ačkoliv je to méně než ideální mez 80 % (článek 16.2). Následně k rozptylu měření přispívá odběr vzorku (32,11 % z celkového rozptylu) nad chemickou analýzou (0,26 % z celkového rozptylu). Rozptyl odběru vzorku (tj. uvnitř objektu) je definován jako základní příspěvek (99,2 %) nejistoty v tomto případě procesu měření (tj.  $100 * 32,11 / [32,11 + 0,26]$ ).

Zhodnocení vhodnosti tohoto měření k prověření kontaminované půdy při použití metody optimalizované nejistoty (článek 16.3) je popsáno jinde [60, 61].

### 9 Výsledky a interpretace

Jednotlivá měření koncentrace olova uváděná pro sledované objekty by měla mít přiřazeny hodnoty  $^FU$  rovnající se 2,62, či hodnotu  $U'$  rovnou 83,9 % z hodnoty koncentrace. To se týká všech naměřených hodnot (tabulka A2.1), které jsou nejméně desetkrát vyšší, než je analytická mez detekce (v tomto případě odhadovaná na 2 mg kg<sup>-1</sup>). V aplikacích, kde toto neplatí, bude nutné vyjádřit nejistotu jako funkci koncentrace [10]. Kromě toho nejistota průměrných měření prováděných na 10 místech, u kterých byly odebrány duplikátní vzorky (např. ty, které jsou uvedeny v tabulce A2.2), bude snížena na  $^FU$  1,98 (tj.  $\exp(2 \cdot s_G / \sqrt{2})$  za použití rovnice 5), či odhad  $U'$  na 59,3 % (= 83,9/ $\sqrt{2}$ ).

Se znalostí hodnoty nejistoty je také možné provést pravděpodobnostní interpretaci úrovně kontaminace stavební plochy olovem [24].

### 10 Souhrn

	Nejistota měření*		
	Odběr vzorku	Analýza	Celková
$^FU$	2,60	1,12	2,62
$U'$	83,3 %	10,5 %	83,9 %

\* s koeficientem rozšíření 2 (tj. na 95% konfidenční úrovni)



## Příklad A3: Rozpuštěné železo v podzemní vodě

Měřená veličina				Odhad nejistoty		
Analyt / metoda	Jednotka	Odvětví / matrice	Vzorkovaný objekt	Účel	Strategie	Statistická metoda
Rozpuštěné železo / ICP-AES	mg l <sup>-1</sup>	Životní prostředí / podzemní voda	Podzemní voda v blízkosti jednoho vybraného monitorovacího vrtu v útvaru podzemní vody	Celková nejistota	Empirické duplikáty používané při ověřování a kontrole kvality	Rozsah metody v absolutních jednotkách

### 1 Cíl

Stanovení celkové nejistoty měření rozpuštěného železa ve validační studii odběru vzorku a následná kontrola nejistoty vzorkování během monitorování.

### 2 Úkol a vzorkovaný objekt

Daný útvar podzemní vody je pro město Århus, druhé největší dánské město, důležitým zdrojem pitné vody. Při situačním monitoringu bylo zjištěno riziko zhoršení kvality vzhledem k intenzivnímu odčerpávání pitné vody. Byl zahájen operativní monitorovací program pro kontrolu trendu ve vývoji kvality vody.

Útvar podzemní vody je ledovcový nánosový písek před čelem ledovce s miocénovými písky a jíly v podloží a netříděným ledovcovým sedimentem v nadloží. Geologie tohoto místa je komplikovaná několika místními vodonosnými vrstvami (podzemní vrstva vodonosné propustné skály nebo propustné směsi nezpevněného materiálu) a izolátory (geologické formace vrstev obsahujících jíl nebo neporézní skálu, které brání proudění vody z jedné vodonosné vrstvy do druhé). Útvar podzemní vody je stanoven na 2 km × 2 km × 10 m, a začíná v hloubce 20-30 m pod povrchem. Přirozené složení podzemní vody je anaerobní voda bez dusičnanů, se sírany a redukovaným železem, ale bez sulfanu a metanu. Jedním z možných znečištění útvaru podzemní vody je vniknutí kyslíku do vodonosné vrstvy jako výsledek odčerpání vody a doprovodného poklesu hladiny podzemní vody.

Z útvaru podzemní vody bylo vzorkováno během situačního monitoringu 9 vrtů pro chemickou analýzu, 6 vrtů je nyní možno použít pro odběr vzorku. V operativním monitorovacím plánu bylo rozhodnuto zaměřit se na monitorování jednoho vrtu dvakrát ročně. Úkolem operativního monitorování bylo zjistit s 95% pravděpodobností 20% zhoršení kvality. Jako směrný ukazatel bylo vybráno rozpuštěné železo, které je citlivým indikátorem oxidace vodonosné vrstvy (snižující se koncentrace železa se vzrůstající oxidací), spolu s redoxním potenciálem jako potvrzujícím ukazatelem. Kyslík, pH, konduktivita a redoxní potenciál byly použity jako on-line indikátory stability odběru vzorků, a sodík, vápník a chloridy jako obecné parametry kvality podzemní vody. Zde budou diskutovány pouze dva klíčové parametry, rozpuštěné železo a redox potenciál.

Pro splnění monitorovacích cílů se musí dosáhnout nejistoty měření, zahrnující i nejistoty odběru vzorku a analýzy, pod 10 % (srovnání dvou průměrů, každý ze dvou vzorků, 95% konfidenční interval, oboustranný test), což odpovídá rozšířené nejistotě měření 20 %.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Pro zajištění souladu monitorovacího programu s danými cíli byla nejprve provedena studie validace odběru vzorku, zahrnující všechny dostupné vrty, a na základě získaných výsledků byl sestaven rutinní program odběru vzorků pro kontrolu kvality, který byl realizován v monitorovacím programu pro vybraný monitorovaný vrt.

Vlastnosti útvaru podzemní vody byly shrnuty na základě předchozích monitorovacích aktivit (situační monitoring). V tabulce A3.1 je uveden souhrn pro dva klíčové parametry zahrnující variabilitu v čase a místě i nejistotu měření (nejistota odběru vzorku a analytická nejistota).

**Tabulka A3.1:** Klíčové chemické parametry pro 9 vrtů v útvaru podzemní vody (situační monitoring)

	<b>Redox potenciál</b> mV	<b>Rozpuštěné železo</b> mg l <sup>-1</sup>
Průměr	-123	1,11
Relativní směrodatná odchylka	27 %	56 %
Hlavní příčina nejistoty	Vliv kyslíku během odběru vzorku a on-line měření	Filtrování

Chemická data svědčí o tom, že je složení podzemní vody skoro stejné v čase a místě s ohledem na hlavní složky (data nejsou uvedena, relativní směrodatná odchylka 1,9–16 %), kdežto variabilita je vysoká pro redox parametry (kyslík, redox potenciál a rozpuštěné železo). Očekávané hlavní příčiny nejistoty pro dva klíčové parametry jsou uvedeny v tabulce a tyto příčiny byly kontrolovány během odběru vzorků.

### 3 Postup odběru vzorků

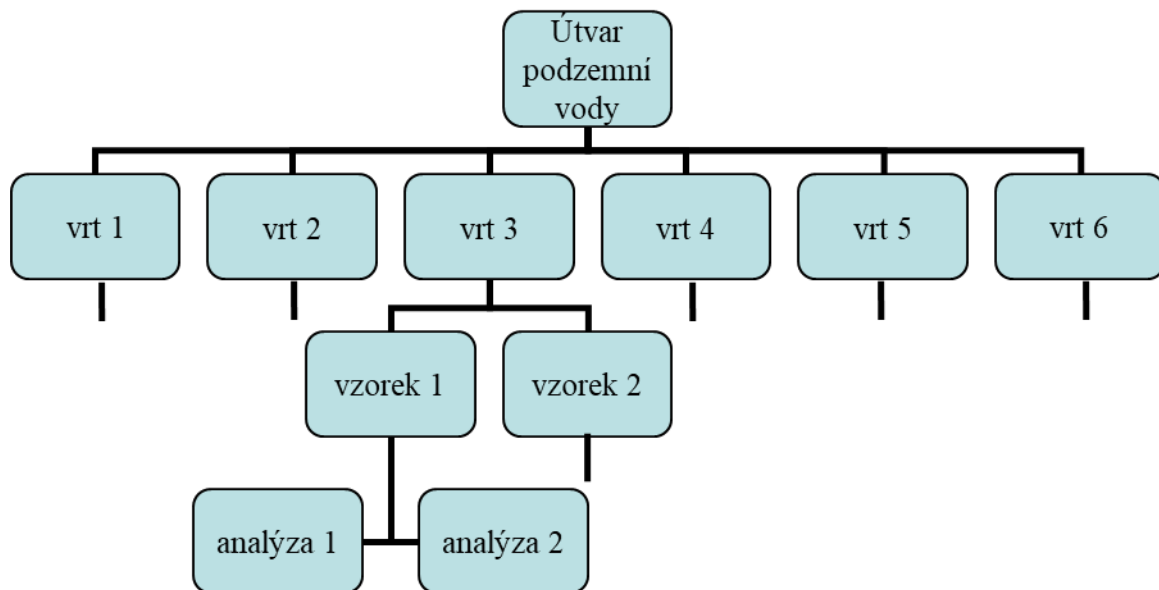
Odběr vzorků byl připraven v souladu s monitorovacím protokolem pro podzemní vody v kraji Århus se stabilními, jednoúčelovými čerpadly (Grundfos MP1) zapojenými v polovině kontrolního intervalu každého vrtu. Výkony čerpadla byly 1–2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (proplach vrtu) s 10% snížením těsně před odebráním vzorku. Dva ze šesti vrtů byly jímací vrty o velkém průměru, vybavené čerpadly o vysokém výkonu. Z nich bylo čerpáno 40–60 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> k proplachu vrtu a pak se výkon čerpadla snížil těsně před odběrem vzorku. Během proplachu vrtu byl vývoj kvality vody sledován on-line měřením kyslíku, pH, konduktivity a redox potenciálu, dokud nebyly odečty stabilní, a teprve pak byly odebírány vzorky. Během vzorkování byl vyplněn záznam o odběru, včetně výkonu čerpadel a doby čerpání, stejně jako měření vodní hladiny.

### 4 Plán postupu – empirický přístup

Byl vybrán empirický přístup pro plán vzorkování tak, aby poskytl odhady heterogenity v útvaru podzemní vody (odchylky mezi objekty od vrtu k vrtu a během určité doby) a nejistoty měření, rozdělené tak, aby ukázaly nejistotu odběru vzorku a analytickou nejistotu.

#### 4.1 Validace

Cílem validačního programu bylo zajistit dosažení nejistoty měření, splňující nastavené cíle kvality a popsat složky nejistoty, aby bylo možné identifikovat položky ke zlepšení, pokud to bude nutné. Validační program byl připraven pro odběr vzorků ze šesti vrtů, dvou nezávislých odběrů vzorků z každého vrtu a dvou podvzorků na analyzovaný vzorek, viz Obr. A3.1.

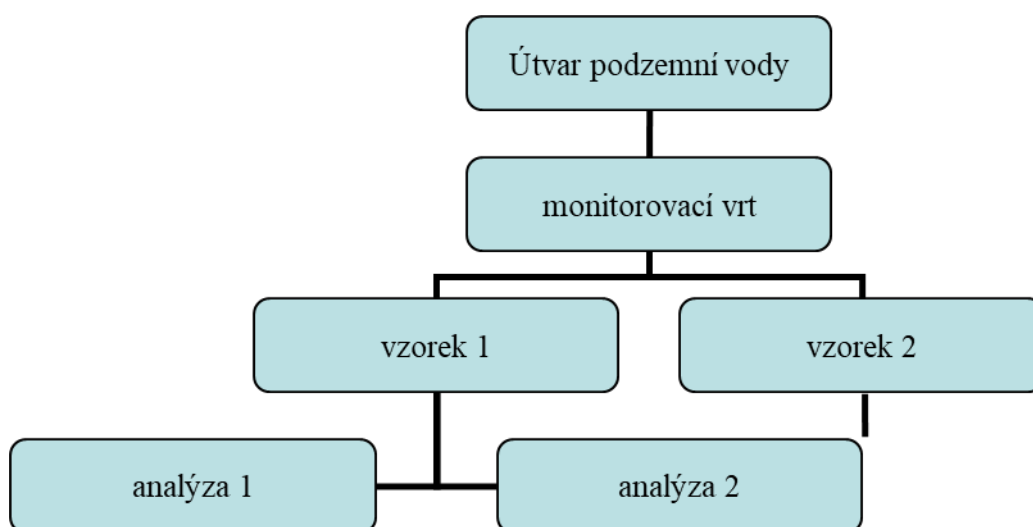


Obr. A3.1. Přehled návrhu validace

V jednom vzorkovacím kole validační studie bylo odebráno celkem 12 vzorků a 24 podvzorků bylo odesláno k analýze.

### 4.2 Řízení kvality

Cílem programu řízení kvality pro operativní monitorování bylo zajistit, aby nejistota měření nevzrůstala s časem během monitorování. Program řízení kvality byl připraven po pečlivém vyhodnocení výsledků z validační studie. Řízení kvality bylo navrženo tak, aby zahrnovalo duplikátní odběr vzorků, každý s duplikátní analýzou, při jednom ze dvou každoročních vzorkování v rámci monitorovacího programu, viz Obr. A3.2. Celkově bylo provedeno šest vzorkování s 12 analyzovanými vzorky a 24 podvzorky, které byly zahrnuty do první fáze programu řízení kvality.



Obr. A3.2. Přehled návrhu kontroly kvality, znázorněno pro jedno vzorkování

### 5 Podvzorky a analýza

Předběžná úprava vzorku a analytické požadavky pro dva klíčové parametry (redox potenciál a rozpuštěné železo) jsou uvedeny v tabulce A3.2.

**Tabulka A3.2:** Předběžná úprava a analytický program

	<b>Redox potenciál</b>	<b>Rozpuštěné železo</b>
Předběžná úprava	Analyzován on-line	Filtrace on-line, konzervace kyselinou dusičnou, laboratorní analýza

#### 5.1 Odběr podvzorku a předběžná úprava vzorku

On-line duplikátní měření/odběr podvzorků pro laboratorní analýzu byly provedeny vyvedením rozdělených toků vzorků a zacházením s každým z toků nezávisle. To znamená, že ‚analytická nejistota‘, kterou dostaneme při použití duplikátní strategie, obsahuje také nejistoty odběru podvzorků a předběžné úpravy, jako jsou filtrace a doprava. Odhad samotné analytické nejistoty by mohl být získán z laboratorních dat řízení kvality, viz článek 5.3.

Vzorky byly filtrovány on-line bez přístupu kyslíku přes 0,45  $\mu\text{m}$  membránové filtry z acetátu celulózy a podvzorky pro analýzu kovů byly konzervovány na místě okyselením kyselinou dusičnou. Podvzorky byly uchovávány během přepravy do analytické laboratoře v polyetylenových nádobách ve tmě při teplotě nižší než 10 °C.

#### 5.2 Laboratorní analýzy

Analýzy byly prováděny v nezávislé akreditované laboratoři (ISO/IEC 17025) za použití akreditovaných metod, které byly podrobeny požadovanému zajišťování kvality a řízení kvality analýz. Metody a získaná data z řízení kvality jsou uvedeny v Tabulka A3.3.

**Tabulka A3.3:** Metody a výkonnostní údaje z analytické kontroly kvality pro laboratorní analýzy na hladinách  $> 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ .

	<b>Metoda</b>	<b>Opakovatelnost</b> $s_r$	<b>Reprodukovatelnost</b> <b>v laboratoři, <math>s_{Rw}</math></b>	<b>Rozšířená</b> <b>nejistota</b>	<b>Mez</b> <b>detekce</b>
Železo	ICP-AES	0,95 %	4,3 %	8,6 %	0,01 $\text{mg l}^{-1}$

Pro řízení kvality byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) VKI Metal LL2, s nominální hodnotou 0.200  $\text{mg Fe l}^{-1}$  a se zjevnou výtěžností 101,9 % (průměr z 92 kontrolních výsledků).

#### 5.3 Metody výpočtu

Replikovaná data byla zpracována metodou rozpětí. Pro srovnání byly odhady nejistot vypočítány analýzou rozptylu (ANOVA) a robustní ANOVA (RANOVA) užívající ROBAN verzi 1.0.1 (příloha C3).

Použité výpočetní metody jsou názorně předvedeny v článku 7 níže. Výpočty rozpětí lze snadno provést pomocí standardního tabulkového procesoru.

Výskyt systematických chyb při odběru vzorků nebyl hodnocen kvantitativně, ale konzistence dosažených výsledků byla použita jako kvalitativní kontrola systematických chyb. Například

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

pokud rozpuštěné železo bylo stanoveno nad 0,1 mg l<sup>-1</sup> ve stejném vzorku, ve kterém byl stanoven kyslík nad 0,1 mg l<sup>-1</sup>, indikovalo by to systematickou chybu odběru vzorku anebo chybu předběžné přípravy. Podobným způsobem byly prověřovány redox potenciál a obsah kyslíku, aby byly systematické chyby pod kontrolou.

### 6 Výsledky

Data z validační studie (šest různých vrtů) s použitím výpočtů rozpětí jsou uvedena v Tabulka A3.4 a podrobné výpočty uvádí Tabulka A3.7.

**Tabulka A3.4:** Relativní rozšířená nejistota (% , koeficient rozšíření 2) pro analýzu, odběr vzorku a mezi objekty (mezi vrty), získané během validace s použitím výpočtů rozpětí<sup>1</sup>

Výpočty rozpětí	Analýzy	Odběr vzorku	Mezi objekty
Rozpuštěné železo	1,8 %	10,5 %	70 %

Pro srovnání Tabulka A3.5 uvádí statistické odhady získané za použití ANOVA a RANOVA.

**Tabulka A3.5:** Relativní rozšířená nejistota (% , koeficient rozšíření 2) pro analýzu, odběr vzorku a mezi objekty (mezi vrty), získaná pro rozpuštěné železo během validace při použití výpočtů ANOVA a RANOVA

Rozpuštěné železo	Analýzy	Odběr vzorku	Mezi objekty
ANOVA	1,6 %	9,6 %	70 %
RANOVA	1,8 %	9,9 %	72 %

Statistické odhady, získané s pomocí rozptylové statistiky během řízení kvality (šest vzorkování), jsou uvedeny v Tabulka A3.6.

**Tabulka A3.6:** Relativní rozšířená nejistota (% , koeficient rozšíření 2) pro analýzu, odběr vzorku a mezi objekty (mezi vzorkováními), získané během řízení kvality s použitím výpočtů rozptylu

	Analýzy	Odběr vzorku	Mezi objekty <sup>1</sup>
Rozpuštěné železo	2,5 %	3,6 %	9,9 %

<sup>1</sup>Při kontrole kvality variabilita mezi objekty představovala variabilitu mezi jednotlivými vzorkováními – odrazela časovou změnu pro jeden vrt.

<sup>i</sup> Pozn. překl. Hodnoty v tabulce opraveny podle errata ze 3. 4. 2020.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka A3.7:** Výpočty výsledků a rozpětí při validační studii, rozpuštěné železo, základní data tučně, symboly používané pouze k popisu výpočtů (*T*: objekt, *S*: vzorek, *A*: analýza, *R*: absolutní rozdíly)<sup>j</sup>

Vrt	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	R1	R2	R <sub>S+A</sub>	Průměr
	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>
99.474	0,815	0,834	0,912	0,893	0,019	0,019	0,078	0,86
99.468	1,8	1,83	1,94	1,93	0,030	0,010	0,12	1,88
99.469	1,69	1,68	1,79	1,77	0,010	0,020	0,095	1,73
99.916	2,62	2,61	2,83	2,84	0,010	0,010	0,22	2,73
99.327	1,66	1,63	1,58	1,59	0,030	0,010	0,06	1,62
99.371	1,52	1,53	1,47	1,50	0,010	0,030	0,04	1,51
				Průměr	0,018	0,017	0,102	1,719
							Směr. odchylka	0,604
Analýza	$R_A = (\overline{R_1} + \overline{R_2})/2$		$R_A =$	0,017	$s_A = R_A/1,128$		$s_A =$	0,015
							CV <sub>A</sub> =	0,89 %
Odběr vzorku	$s_{S+A} = \overline{R_{S+A}}/1,128$		$s_{S+A} =$	0,091	$S_S = \sqrt{s_{S+A}^2 - \left(\frac{s_A}{\sqrt{2}}\right)^2}$		$s_S =$	0,090
							CV <sub>S</sub> =	5,23 %
Mezi objekty			$S_{T+S+A} =$	0,604	$S_T = \sqrt{S_{T+S+A}^2 - \left(\frac{s_{S+A}}{\sqrt{2}}\right)^2}$		$s_T =$	0,601
							CV <sub>T</sub> =	35 %

U žádného ze vzorků podzemní vody nevykazovalo měření rozpuštěného kyslíku hodnoty nad 0,1 mg l<sup>-1</sup>, a nízký měřený redox potenciál (-110 až -200 mV) odpovídá nepřítomnosti kyslíku (<0,1 mg l<sup>-1</sup>) a vysokým koncentracím rozpuštěného železa (0,92 až 2,8 mg l<sup>-1</sup>).

### 7 Poznámky

Pro rozpuštěné železo měřené během validace poskytlo použití výpočtů ANOVA a RANOVA statistické odhady jen nepatrně odlišné od odhadů získaných pomocí jednoduchých výpočtů rozpětí.

Hodnoty analytické nejistoty odhadnuté z validace a z následné kontroly kvality (tj. 1,9 % a 2,5 %) jsou obecně konzistentní. Nejistota odběru vzorku byla nižší, pokud se během řízení kvality vzorkoval během validace pouze jeden vrt při různých termínech odběru vzorků (3,6-3,8 %), než když se různé vrty vzorkovaly ve stejném čase (10-15 %). Také nejistota mezi objekty v různých termínech byla nižší než vzorkování různých vrtů.

Pokud se požaduje kontinuální kontrola nejistoty odběru vzorku, mohou se kontrolní data vynášet do regulačních diagramů tak, aby poskytla upozornění na vzrůstající nejistotu (náhodných chyb) při každé příležitosti k odběru vzorků dostatečně včas.

<sup>j</sup> Pozn. překl. Hodnoty v tabulce opraveny podle errata ze 3. 4. 2020.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Počet opakování (šest) v této studii byl menší, než se používá ve většině případů, a proto se musí vzít v úvahu při hodnocení výsledků riziko snížení spolehlivosti odhadů nejistoty.

Příspěvek k nejistotě z vychýlení při odběru vzorku byl určen pouze prostřednictvím hodnocení konzistence měření získaných z různých souvisejících chemických parametrů (kyslík, rozpuštěné železo, redox) a ze zhodnocení lze podpořit závěr, že při odběru vzorku a předběžné přípravě vzorku se nevyskytovaly systematické chyby způsobené vlivem kyslíku a ucpáním filtru.

## 8 Souhrn

Nejistota měření (% nejistoty s koeficientem rozšíření 2) je pro rozpuštěné železo shrnuta níže.

Data ukazují, že požadavek na rozšířenou nejistotu měření nižší než 20 % by mohl být splněn pro rozpuštěné železo (validace odběru vzorku) a že požadovaná nejistota měření byla v praxi dosažena během rutinního monitorování (řízení kvality odběru vzorku). Údaje dále ukazují, že pokud by bylo nutné zlepšit kvalitu monitorování, zřejmým bodem zlepšení by bylo zvýšení četnosti monitorování rozpuštěného železa (dominující meziobjektová nejistota).

Rozpuštěné železo v podzemní vodě	Rozšířená nejistota, koeficient rozšíření 2			Variabilita mezi objekty
	Odběr vzorku	Analýza	Měření	(k=2)
Validace	11 %	1,9 %	11 %	70 % <sup>1</sup>
Řízení kvality	3,6 %	2,5 %	4,4 %	9,9 % <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ve validační studii byla variabilita mezi objekty variabilitou mezi vrty  
<sup>2</sup>Při kontrole kvality byla variabilita mezi objekty variabilitou mezi jednotlivými odběry vzorků.

## 9 Poděkování

Práce, která je zde uvedena, byla provedena za podpory organizací Nordic Innovation Centre, Soil and Ground Water Contamination Committee of the Danish Council of Technical Sciences a krajem Århus, Dánsko. Terénní práce odborně zajistil Mogens Wium, GEO.

## Příklad A4: Vitamin A v dětské ovesné kaši obsahující ovoce a mleté cereálie

Měřená veličina				Odhad nejistoty		
Analyt / metoda	Jednotka	Odvětví / matrice	Vzorkovaný objekt	Účel	Strategie	Statistická metoda
Vitamin A (jako retinol) / HPLC	$\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ v prášku	potravina/ Dětská ovesná kaše v prášku obsahující ovoce	Vyrobená šarže	Celková nejistota měření	Empirická – duplicitní metoda	Jednofaktorová ANOVA koncentračních hodnot

### 1 Cíl

Cílem je odhadnout nejistotu měření a příspěvky odběru vzorku a analýz. Odhady jsou založeny na vzorcích z jednoho typu dětské ovesné kaše odebrané z 10 různých šarží s použitím postupu, kdy se odebírají duplicitní vzorky z každé šarže.

### 2 Úkol a vzorkovaný objekt

Při výrobě dětské (kojenecké) ovesné kaše se přidává vitamin A (retinol) jako premix (spolu s vitamínem D a vitamínem C). Tento premix je minoritní přísadou. Všechny přísady se před rozdělením do jednotlivých balení důkladně promíchají. Dřívější analýza ukazovala na větší rozdíly v analytických výsledcích mezi baleními, než se předpokládalo. Nejistota měření 20-30 % by se považovala za přijatelnou. Vystala otázka, zda rozdíl je dán hlavně nejistotou analýzy nebo nejistotou odběru vzorku. Jedna z teorií naznačovala, že vitamin je v balení místně nestejně rozložen, a proto bude vykazovat vyšší nejistotu analýzy, pokud bude zkušební podíl příliš malý (tj. 3-5 g).<sup>k</sup> Jedno možné vysvětlení heterogenity je, že se premix vitamínů nahromadí v malých izolovaných místech v důsledku elektrostatických interakcí s kousky ovoce v prášku ovesné kaše. Výrobci doporučují použít navážku o velikosti 40-50 g v případě, že se analyzují vitamíny A, D a C v prášku ovesné kaše.

Aby se mohla porovnat koncentrace měřeného vitamínu A s deklarovanými hodnotami a evropskými regulačními mezemi, je potřeba odhadnout nejistotu měření. Ke stanovení náhodné složky nejistoty měření byl zvolen empirický přístup za použití duplikátní metody (viz článek **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Pro odhad systematické složky byly výsledky porovnány s referenční hodnotou.

### 3 Postup odběru vzorku

Obvykle se používá postup místního odběru jednotlivého vzorku, při kterém se jeden vzorek (jedno balení) z vyrobené šarže použije jako vzorek k prověrce a jeho výsledky se srovnávají s deklarovanými hodnotami a zákonnými mezemi.

<sup>k</sup> EN-12823-1 „Potraviny – stanovení vitamínu A pomocí HPLC“ udává zkušební vzorek přibližně 2–10 g.



**Validace** – v této studii byly vybrány dva vzorky z každé z 10 různých šarží *jednoho typu* práškové dětské ovesné kaše (tj. 10 vzorkovaných objektů). Každý vzorek představuje jedno balení asi 400 g prášku.

**Řízení kvality** – řízení kvality (QC) odběru vzorku z různých typů dětské ovesné kaše bylo provedeno vybráním dvou vzorků z každé z 8 šarží *různých typů* dětské ovesné kaše (tj. osm vzorkovaných objektů). Všechny typy ovesné kaše obsahují kromě mletých cereálií ovoce.

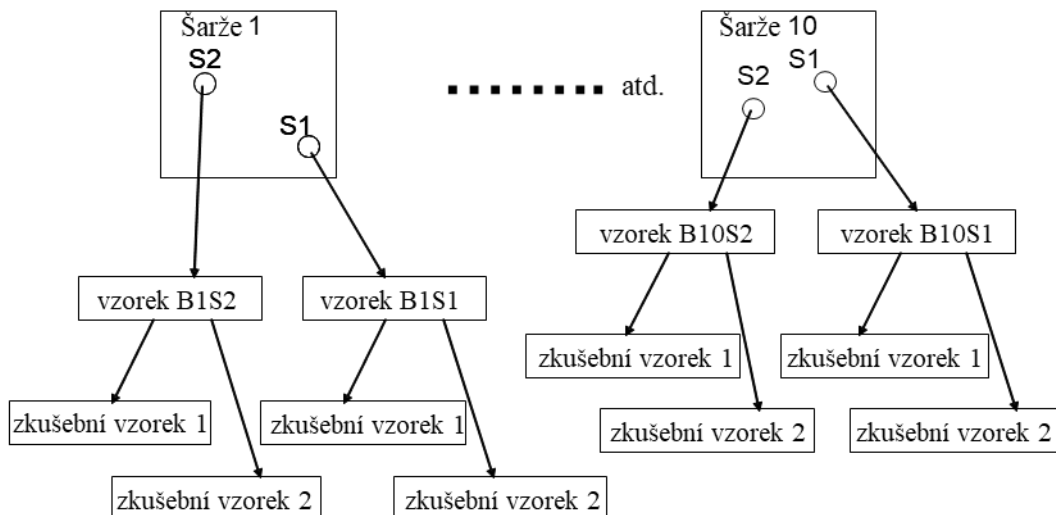
Aby se zachovala kvalita v každém balení výrobku do doby ‚doporučené spotřeby‘ uvedené na obalu práškové ovesné kaše, balí výrobce výrobek do vzduchotěsného sáčku, kterým neprojde světlo. Předpokládá se proto, že degradace vitamínu A je zanedbatelná během normální doby skladování. Vzorek pro validaci byl odebírán v místě výroby. Pro řízení kvality (QC) byly vzorky zakoupeny částečně v místě výroby a částečně v maloobchodech. Při získávání vzorků od maloobchodníků byl pozorně dodržován výběr dvou vzorků (každého výrobku) u různých maloobchodníků spolu se zajištěním stejného označení šarží vzorků. To je důležité pro vyloučení příspěvku variability mezi šaržemi ke zjevné nejistotě vzorkování, protože vzorkovací protokol v tomto případě specifikuje vzorkování z konkrétní šarže.

### 4 Plán postupu – empirický přístup

Empirický přístup (‚shora dolů‘) – duplikátní metoda byla vybrána ke zjištění odhadů náhodné složky nejistoty vzorkování. Validace je prováděna pro jeden typ dětské ovesné kaše obsahující ovoce a mleté cereálie. Při odběru vzorku pro řízení kvality (QC) byly testovány různé výrobky dětské ovesné kaše (všechny obsahovaly ovoce a mleté cereálie), aby se zjistilo, zda je odhad nejistoty měření z validační studie přiměřený pro různé typy dětských ovesných kaší, které obsahují ovoce a mleté cereálie.

#### 4.1 Validace

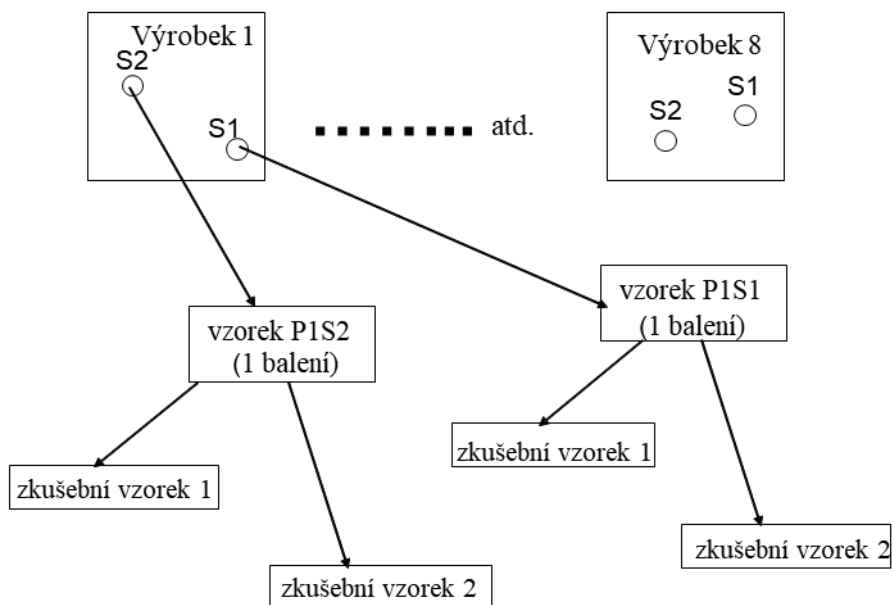
Vzorky byly odebírány on-line (hned po operaci naplnění sáčků) v náhodných časech. Dva vzorky (dvě balení, každé o přibližně 400 g) byly vybrány z každé z 10 výrobních jednotek (šarží) z jednoho typu dětské ovesné kaše v prášku.



Obr. A4.1. Vzorkování pro validaci Dva vzorky se odeberou z každé z 10 výrobních jednotek/šarží stejného typu dětské ovesné kaše.

### 4.2 Řízení kvality

Pro řízení kvality (QC) byly vybrány dva vzorky z jedné šarže z každé z osmi různých typů dětské ovesné kaše, obsahujících ovoce a mleté cereálie. Ovesné kaše jsou výrobky tří různých výrobců. Vzorky (kromě dvou typů ovesné kaše) byly poskytnuty dvěma výrobci. Zbytek byl zakoupen v maloobchodní síti.



Obr. A4. 2. Odběr vzorku pro QC. Dva vzorky byly vybrány z jedné šarže z každé z osmi různých typů dětských ovesných kaší.

### 5 Odběr vzorku a analýza v laboratoři

Analytická část této studie byla provedena v 'The National Institute of Nutrition and Seafood Research' (NIFES). Laboratoř je akreditovaná podle normy EN ISO/IEC 17025.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

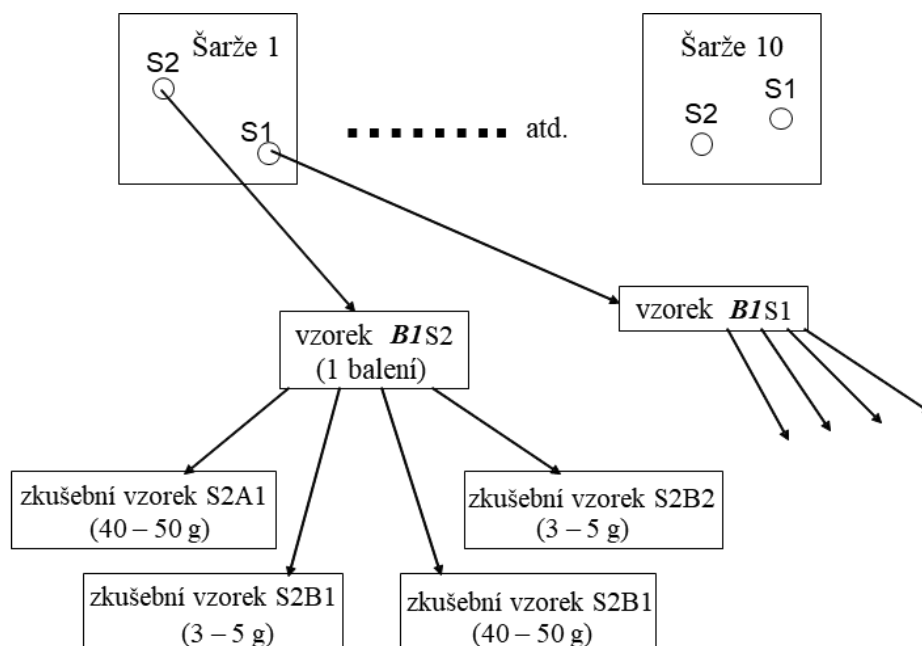
Laboratoř se účastní v programech zkoušení způsobilosti (FAPAS a Bipea) s dobrými výsledky (v období 2000-2005,  $|Z\text{-skóre}| < 1$ ). Metoda byla validována za použití certifikovaného referenčního materiálu (CRM). Data, která se týkají laboratorní výkonnosti, uvádí tabulka A4.1.

**Tabulka A4.1:** Metody a výkonnostní data získaná při řízení kvality – laboratorní analýzy

Ukazatele	Vitamín A – stanovený jako retinol
Metoda	HPLC – kolona s normální fází – UV detekce
Opakovatelnost	2RSD (%) = 6
Reprodukovatelnost – uvnitř laboratoře	2RSD (%) = 6
Nejistota měření	14 % (95% konfidenční interval)
Výtěžnost	Standardní přídavek, v laboratoři: 90-110 % Založeno na účasti laboratoře ve zkoušení způsobilosti (v období 1999-2005), různé matrice: 88–113 %, průměrná výtěžnost 100,5 %
Mez stanovitelnosti (LOQ)	0,14 mg kg <sup>-1</sup>
Použitý CRM	NIST 2383 – dětská výživa (smíšené potravinové složky)
CRM – certifikovaná úroveň	0,80 ± 0,15 mg kg <sup>-1</sup> (95% konfidenční interval)
CRM – analyzovaná hodnota	0,77 ± 0,14 mg kg <sup>-1</sup> (n=28, 95% konfidenční interval)

### 5.1 Sekundární odběr vzorku

K rozdělení vzorků byl použit mechanický dělič vzorků (Retsch). Z každého primárního vzorku byly připraveny čtyři zkušební vzorky: dvě části asi 3-5 g a dvě části asi 40-50 g.



Obr. A4.3. Rozdělení primárního vzorku na čtyři zkušební vzorky

### 5.2 Analýzy

Analytická metoda vychází z normy EN 12823-1 (Potraviny – Stanovení vitamínu A metodou HPLC – Část 1: Měření all-trans-retinolu a 1,3-cis-retinolu). Retinol byl zmýdelněn ethanolickým hydroxidem draselným obsahujícím antioxidanty. Vitamin A byl extrahován hexanem. Analýza se prováděla metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s UV detektorem.

Při validaci se pro každý z primárních vzorků provádějí dvě analýzy zkušebních vzorků o 40-50 g a dvě analýzy zkušebních vzorků o 3-5 g. Při řízení kvality (QC) se provádějí dvě analýzy zkušebních vzorků o 40-50 g. Každý zkušební vzorek byl analyzován pouze jednou (nebyly analyzovány dvojmo).

### 6 Informace výrobce

Data pro odhad ‚certifikované hodnoty‘ vitamínu A v dětské ovesné kaši byla poskytnuta výrobcem (Nestlé) u výrobku vybraného pro validaci, viz tabulku A4.2.

**Tabulka A4.2:** Informace o výrobku dodané výrobcem

Výrobek	Ovesná kaše s banány a meruňkami (Nestlé)
Váha šarže, včetně premixu (1 šarže = 2 míchací zásobníky)	1092 kg
Váha přidávaných vitamínů (premix) v šarži	1,228 kg
Vitamin A v premixu (data z certifikátu analýzy)	9016 IU g <sup>-1</sup> = 2705 μg g <sup>-1</sup> (retinol)
Vitamin A přidávaný do šarže	304 μg 100 g <sup>-1</sup> (retinol)
Vitamin A v přísadách podle specifikace produktu	45 μg 100 g <sup>-1</sup> (retinol)
Odhadnutá ‚pravá hodnota‘ vitamínu A	349 μg 100 g <sup>-1</sup> (retinol)
Vitamin A udávaný jako	Retinol – (suma trans- a cis-retinolu)

## 7 Výsledky

### Zkušební vzorek 40 g – dětská ovesná kaše

**Tabulka A4.3:** Validační data – ze stejného výrobku, výsledky uvedeny v μg/100 g prášku

Šarže	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S1 a S2: Primární vzorky z místa odběru 1 a 2 z jedné výrobní šarže.

A1 a A2: Analýzy zdvojených zkušebních vzorků z primárního vzorku S.

Analyzovaná průměrná hodnota (zkušební vzorek 40 g): 348 μg 100 g<sup>-1</sup>

### Zkušební vzorek 4 g – dětská ovesná kaše

**Tabulka A4.4:** Validační data – stejný výrobek, výsledky uvedeny v  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  prášku

Šarže	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
B1	400	491	323	355
B2	413	159	392	434
B3	315	391	252	454
B4	223	220	357	469
B5	462	343	262	293
B6	353	265	305	456
B7	298	234	152	323
B8	425	263	417	353
B9	622	189	291	272
B10	292	397	142	568

S1 a S2: Primární vzorky z místa odběru 1 a 2 z jedné výrobní šarže.

B1 a B2: Analýzy zdvojených zkušebních vzorků z primárního vzorku S.

Analyzovaná průměrná hodnota (zkušební vzorek 4 g):  $341\ \mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$

### 7.1 Výpočty

Výpočet ANOVA je možno provést dostupnými nástroji v Excelu, Minitabu, SPSS apod. V této studii byly výpočty provedeny v tabulkovém procesoru Excel. Detaily uvádí článek 11 – výpočty ANOVA.

### Výpočet nejistoty analýz, jednocestná ANOVA, zkušební vzorek 40 g

**Tabulka A4.5:** Výsledky z výpočtů ANOVA – nejistota analýz – suma čtverců odchylek, uvnitř skupin (SS-error). Detaily viz článek A4.11

$SS_{E\text{-Analýzy}}$ ( $\mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Stupně volnosti (df)	Rozptyl = $SS_{E\text{-Analýz}} / \text{df}$ ( $\mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Směrodatná odchylka, $SD_{\text{analýzy}}$ = $\sqrt{(SS_{E\text{Anal}}) / \text{df}}$ ( $\mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$ )	Relativní směrodatná odchylka $RSD_{\text{analýzy}}(\%)$ = $(SD / \bar{X}_a) * 100\ %$
16595	20	829,75	28,805	8,28

### Výpočet nejistoty vzorkování, jednocestná ANOVA, zkušební vzorek 4 g

**Tabulka A4.6:** Výsledky z výpočtů ANOVA – nejistota vzorkování – suma čtverců odchylek. Detaily viz článek A4.11

$SS_s$ ( $\mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Stupně volnosti (df)	Rozptyl $V_{\text{odběru}} =$ $(SS_s / \text{df}_s - SSE_{\text{analýzy}} / \text{df}_A) / 2$ ( $\mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Standard deviation, $SD_{\text{odběru}}$ = $\sqrt{V_{\text{Samp}}}$ ( $\mu\text{g}\ 100\ \text{g}^{-1}$ )	Relative standard deviation $RSD_{\text{odběru}}(\%)$ = $(SD / \bar{X}_s) * 100\ %$
14231	10	296,7	17,22	4,95

### Výpočet nejistoty měření – zkušební vzorek 40 g

Hodnota RSD (%) z výpočtu ANOVA může být použita jako odhad standardní nejistoty  $u$  (%). Analytická laboratoř odhadla analytickou standardní nejistotu na 7 %, což je méně než náhodná analytická složka pro tento typ vzorku 8,28 %. Vyšší z těchto dvou hodnot byla použita pro výpočty. Použitím kombinace hodnot RSD z tabulek A4.5 a A4.6 s rovnicí 1 mohou být výsledky uvedeny tak jako v tabulce A4.7.

$$u_{\text{měření}} = \sqrt{(u_{\text{odběru}})^2 + (u_{\text{analýzy}})^2} \quad (\text{A1})$$

**Tabulka A4.7:** Nejistota měření – zkušební vzorek 40 g

Nejistota měření, výpočty ANOVA – 40 g zkušební vzorky			
	Odběr vzorku	Analýza	Celková
Nejistota $u$ (%)	4,95	8,28	9,7
Rozšířená nejistota $U$ (%) = $2 * u$ s koeficientem rozšíření 2 (tj. 95% konfidenční interval)	9,9	17	20

### Výpočet nejistoty analýzy, jednofaktorová ANOVA, 4 g zkušební vzorek

Byly použity stejné výpočty jako pro zkušební vzorek o hmotnosti 40 g (viz tabulku 4.14, v článku 11 tohoto příkladu).

**Tabulka A4.8:** Výsledky z výpočtů ANOVA – nejistoty analýz, 4 g zkušební vzorek – suma čtverců odchylek, uvnitř skupin (SS-error)

$SS_E$ ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Stupně volnosti (df) ( $N * 2 - N$ ) = 20	Rozptyl = $SS_E / \text{df}$ ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Směrodatná odchylka, $SD_{\text{analýzy}}$ = $\sqrt{SS_E / \text{df}}$ ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	Relativní směrodatná odchylka $RSD_{\text{analýzy}}$ (%) = $(SD / \bar{X}_a) * 100\%$
312206,5	20	15610,325	124,9413	36,6800

### Výpočet nejistoty vzorkování, jednofaktorová ANOVA, zkušební vzorek 4 g

**Tabulka A4.9:** Výsledky z výpočtů ANOVA – nejistota vzorkování, 4 g zkušební vzorek – suma čtverců odchylek

$SS_s$ ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Stupně volnosti (df)	Rozptyl $V_{\text{odběru}} =$ ( $SS_s / \text{df}_s -$ $SSE_{\text{Analýzy}} / \text{df}_A$ ) / 2 ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Směrodatná odchylka, $SD_{\text{odběru}}$ = $\sqrt{V_{\text{odběru}}}$ ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	Relativní směrodatná odchylka $RSD_{\text{odběru}}$ (%) = $(SD / \bar{X}_s) * 100\%$
102860,25	10	-2662,15	$\sqrt{-2662,15}$ Nastaveno na nulu	Konvenčně nastaveno na nulu

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Byly použity stejné výpočty jako pro zkušební vzorek o hmotnosti 40 g (viz tabulku 4.15 v článku 11 tohoto příkladu).

Záporná hodnota  $V_{\text{odběru}}$  v tabulce A4.9 znamená, že  $SD_{\text{odběru}}$  je malá ve srovnání s vypočítanou hodnotou  $SD_{\text{analýzy}}$ . V tomto případě odhady  $SD_{\text{analýzy}}$  a  $SD_{\text{odběru}}$  s použitím robustní ANOVA potvrzují menší standardní odchylku vzorkování; odhady robustní ANOVA poskytly hodnoty  $u_{\text{Sodběru}} (\%) = 6,9 \%$  a  $u_{\text{analýzy}} (\%) = 30 \%$ .

Vzhledem k tomu, že odběr vzorku je stejný pro pokusy se zkušebními vzorky o velikosti jak 40 g, tak i 4 g (a nejistota vzorkování by tedy měla být stejná), použila se jako odhad hodnota  $RSD_{\text{odběru}} (\%) = 5 \%$  ( $\approx 4,95$  viz tabulka A4.7).

### Výpočet nejistoty měření – zkušební vzorek 4 g

Použitím vypočítané hodnoty  $RSD (\%)$  v tabulkách A4.5 a A4.6 jako odhadu nejistoty měření a její kombinací s rovnicí A1 lze výsledky zapsat následovně (tabulka A4.10).

**Tabulka A4.10:** Nejistota měření – zkušební vzorek 4 g

Nejistota měření, výpočty ANOVA – 4 g zkušební vzorky			
	*Odběr vzorku	Analýza	Měření
Nejistota $u$ (%)	5	36,7	37
Rozšířená nejistota $U$ (%) = $2 \cdot u$ s koeficientem rozšíření 2 (tj. 95% konfidenční interval)	10	73,4	74

\* Hodnota  $u$  (%) je odvozena z výpočtů za použití zkušebních vzorků o hmotnosti 40 g

### 7.2 Vliv velikosti zkušebního vzorku na nejistotu měření

Prášková dětská ovesná kaše vypadá homogenně, očekává se proto nízká nejistota měření ( $u$ ). Analýzy prášku ale překvapivě vykazují vyšší  $u$ , pokud použijeme vzorek o hmotnosti 4 g (norma CEN EN-12823-1 uvádí velikost zkušebního vzorku přibližně 2-10 g). Výrobci doporučili zkušební vzorek velikosti 40-50 g.

Validační testy poskytly následující výsledky.

**Tabulka A4.11:** Srovnání nejistot měření, zkušební vzorky 40 g a 4 g

Velikost zkušebního vzorku	Nejistota měření ( $u_{\text{měření}}$ )	Rozšířená nejistota měření $U_{\text{měření}}$
zkušební vzorek 40 g	9,7 %	20 %
zkušební vzorek 4 g	37 %	74 %

Lze učinit závěr, že  $u_{40g} \ll u_{4g}$ . Hodnota  $U_{\text{měření}}$  přibližně 20 % je přijatelná, pokud použijeme kritérium výrobce 20–30 %, zatímco hodnotu  $U_{\text{měření}}$  74 % lze považovat za příliš vysokou, když vezmeme v úvahu matici a podmínky výroby toho typu výrobku.



## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Závěrem lze říct, že hmotnost zkušební vzorku 4 g není ‚vhodná pro účel‘ pro analýzu vitamínu A (retinolu) v prášku dětské ovesné kaše obsahující mleté cereálie a ovoce. Doporučuje se velikost zkušební vzorku 40-50 g. To také odpovídá domněnce, že vitamín je ve výrobku rozložen nerovnoměrně, možná jako ‚aktivní body‘ způsobené elektrostatickými interakcemi.

### 7.3 Řízení kvality

Podle článku 13.2.2 této metodické příručky je hlavním nástrojem v řízení kvality replikace. To je proveditelné v minimální míře odebráním dvou vzorků z každého objektu úplným (a vhodně náhodným) opakováním postupu odběru. Je požadavkem analyzovat jednotlivé vzorky pouze jednou a vypočítávat rozdíl  $D = |x_1 - x_2|$  mezi výsledky. V této studii byl každý vzorek analyzován dvakrát, ale srovnány byly jednotlivé analýzy každého vzorku (zdvojená sada).

Při studiu řízení kvality byly použity navážky 40 g. Podle deklarace výrobky obsahují různá množství vitamínu A.

**Tabulka A4.12:** Data z řízení kvality pro navážku 40 g z různých výrobků,  $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  prášku

Výrobek	Výrobce	Složení ovesné kaše v prášku	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
P1	1	Oves, rýže a hruška	322	319	350	375
P2	1	Oves, žito, rýže a hruška	332	317	358	393
P3	1	Pšenice, banán a jablko	443	430	461	388
P4	1	Pšenice a jablko	318	383	390	334
P5	2	Oves, rýže a banán	252	219	265	227
P6	2	Pšenice a jablko	274	239	233	217
P7	2	Oves, rýže a jablko	206	225	198	195
P8	3	Pšenice, špalda, oves a jablko (organický výrobek)	392	335	375	416

S1 a S2: Primární vzorky (laboratorní vzorky) z míst odběru 1 a 2 z jedné šarže z každého výrobku.

A1 a A2: Analýzy dvou zkušebních vzorků z každého laboratorního vzorku.

### Řízení kvality – výpočet a regulační diagram

Validované nejistoty vzorkování a analýzy jsou označeny  $u_{\text{odběr}} u$  and  $u_{\text{analýzy}}$  v uvedeném pořadí. Příprava regulačního diagramu je popsána v článku 13.2. V případě dětské ovesné kaše (zkušební vzorek 40 g) je možno provést následující výpočty:

$$\text{Varovná mez: } WL = 2,83 * \sqrt{u_{\text{anal}}^2 + u_{\text{samp}}^2} = 2,83 * \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} \% = 27 \%$$

$$\text{Akční mez: } AL = 3,69 * \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} \% = 36 \%$$

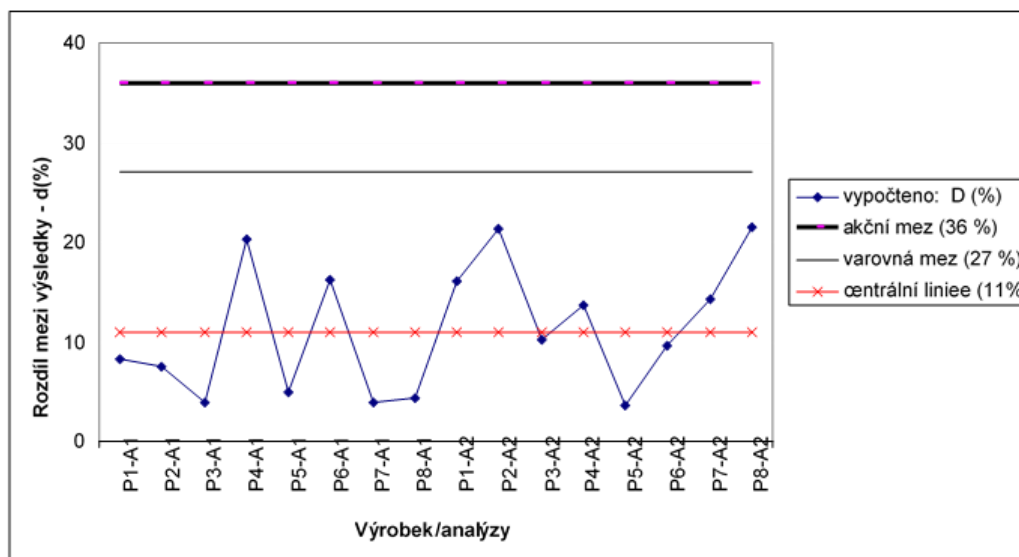
$$\text{Centrální přímk (linie): } CL = 1,128 * \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} \% = 11 \%$$

Vypočtené  $D$  (%) v tabulce A4.13 může být přímo srovnáno s akční mezí nebo lze vynést výsledky do regulačního diagramu, viz obrázek A4.4.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka A4.13:** Řízení kvality: výpočet rozdílů D a D (%) – mezi vzorky z jedné šarže ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  prášku)

Výrobek	Analýzy	Vzorek S1 $X_{S1}$	Vzorek S2 $X_{S2}$	$D =  x_{S1} - x_{S2} $	$\bar{x}$	$D(\%) = (D / \bar{x}) * 100\%$
P1	A1	322	350	28	336	8
P2		332	358	26	345	8
P3		443	461	18	452	4
P4		318	390	72	354	20
P5		252	265	13	259	5
P6		274	233	41	254	16
P7		206	198	8	202	4
P8		392	375	17	384	4
P1	A2	319	375	56	347	16
P2		317	393	76	355	21
P3		430	388	42	409	10
P4		383	334	49	359	14
P5		219	227	8	223	4
P6		239	217	22	228	10
P7		225	195	30	210	14
P8		335	416	81	376	22



Obr. A4.4. Regulační diagram: Analýzy vitamínu A pro řízení kvality v dětské ovesné kaši obsahující cereálie a ovoce

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Regulační diagram na obrázku A4.4 ukazuje, že při odběru duplikátních vzorků ze stejné šarže je rozdíl mezi analytickými výsledky  $D$  (%) menší než akční mez. Všechny vypočtené rozdíly jsou ve skutečnosti menší, než je varovná mez 27 %.

Nejistota měření stanovená při validaci je proto považována za použitelnou pro kontrolu kvality odběru vzorku dětské ovesné kaše, která obsahuje mleté cereálie a ovoce.

Pokud je obvyklým postupem analýza jednoho vzorku z každé šarže, je doporučeno odebírání duplikátních vzorků ze stejné šarže nejméně pro jednu z deseti vzorkovaných šarží.

### Nejistota měření

#### Nejistota vzorkování

Výpočty z validační studie poskytly rozšířenou nejistotu vzorkování  $U_{\text{odběru}}$  (%) = 10 % (40 g zkušební vzorek – viz tabulku A4.7). Vypočítaná nejistota nezahrnuje příspěvek k nejistotě způsobený rozdíly ‚mezi postupy‘ a ‚mezi vzorkaři‘.

#### Nejistota analýzy

Výpočty z validační studie poskytly rozšířenou nejistotu analýz ( $U_{\text{analýzy}}$ ) 17 % – 40 g zkušební vzorek. Laboratoř udává svůj vlastní odhad analytické nejistoty (viz tabulku A4.1):  $2 \cdot \text{RSD}_{\text{vnitrolaboratorní}}$  (%) = 14 %.  $2 \cdot \text{RSD}_{\text{vnitrolaboratorní}}$  (%) je použita jako odhad  $U_{\text{analýzy}}$  v této laboratoři. Nejistota  $U_{\text{analýzy}}$  zjištěná ve validační studii měla podobnou hodnotu, ale stále byla ještě trochu vyšší než  $U_{\text{analýzy}}$ , kterou udávala laboratoř.

Byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) 2383 (NIST) – dětská výživa (smíšené potravinové složky). Tento CRM je směsí různých potravin rostlinného a živočišného původu a nejistota zjištěná při jeho analýze se nemusí shodovat s nejistotou stanovenou při analýze práškové dětské ovesné kaše. Laboratorní data pro CRM 2383 shrnuje následující tabulka.

CRM 2383	Střední hodnota (mg kg <sup>-1</sup> )	$U$ (%) <sub>95%</sub>	Laboratorní vychýlení (%)
Certifikováno	0,80 ± 0,15	18,8	–
Analyzováno	0,77 ± 0,14	18,2	– 3,75

Nejistota měření a vychýlení (bias) stanovené s tímto CRM by mohly být zahrnuty do analytické nejistoty měření (podle příručky Nordtest UFS, příklad 2), ale protože je matrice ve validační studii jiná než matrice použitého CRM, rozhodli jsme se ji do této studie nezahrnout.

#### Celková nejistota měření

Výpočty z validační studie poskytly rozšířenou nejistotu měření  $U_{\text{měření}}$  (%) = 20 % (40 g zkušební vzorek, viz tabulku A4.7).

#### Systematické vychýlení (bias)

Laboratoř udává běžnou výtěžnost 90-110 %. Výtěžnosti dosahované v laboratorních zkoušeních způsobilosti 1999-2005: 88-113 %. Výsledky zkoušení způsobilosti nesignalizují žádné (nebo jen velmi malé) systematické vychýlení. Analýzy CRM 2383 v laboratoři ukazují průměrnou analyzovanou hodnotu 96,3 % z certifikované hodnoty – to značí malé vychýlení (–3,7 %). Protože matrice CRM ‚směs dětských výživ‘ je odlišná od dětské ovesné kaše

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

a analytická metoda zahrnuje extrakci, nemuselo by být vychýlení stanovené analýzou CRM pro analýzy dětské ovesné kaše reprezentativní.

Ve validační studii byla stanovena průměrná hodnota retinolu  $348 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  (při použití 40 g zkušební vzorku). Podle dat dodaných výrobcem (viz tabulku A4.2), ‚pravá hodnota‘ retinolu byla stanovena výpočtem na  $349 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  prášku ovesné kaše. To znamená výtěžnost 99,7 % z ‚pravé hodnoty‘. Je vidět, že systematická chyba, zapříčiněná odběrem vzorku a analýzou, je malá a může být při analýze práškové dětské ovesné kaše obsahující mleté cereálie a ovoce zanedbána – za podmínky, že se použije zkušební vzorek o velikosti 40-50 g.

### 8 Poznámky

Pokud použijeme zkušební vzorek o velikosti cca 40 g, koncentrace retinolu  $C$  v práškové dětské ovesné kaši obsahující mleté cereálie a ovoce by se měla uvádět s rozšířenou nejistotou měření, tj.  $C \pm 20\%$  naměřené hodnoty  $C$  (na 95% konfidenční úrovni).

Pokud analyzujeme práškovou dětskou ovesnou kaši, obsahující mleté cereálie a ovoce, doporučuje se použít relativně velký zkušební vzorek o velikosti asi 40-50 g namísto 2-10 g, jak je uvedeno v oficiální CEN metodě (EN-12823-1). Vzhledem k tomu, že analytická nejistota (40 g zkušební vzorek) byla větší než obvyklá analytická nejistota laboratoře, bylo by možné uvážit i vzorky větší než 40 g.

### 9 Souhrn

Nejistota měření pro 40 g zkušební vzorky				Vzorek
	Odběr vzorku	Analýza	Celkem	Typická variabilita mezi objekty RSD <sub>B</sub> (%) průměrných hodnot analýz šarží při validačním testu (viz tabulka A4.15)
Nejistota $u$ (%) = RSD (%)	4,95	8,3	9,7	8,2
<sup>#</sup> Rozšířená nejistota $U$ (%) = $2 \cdot u$	9,9	16,6	19,4	16,4

<sup>#</sup> s koeficientem rozšíření 2 (tj. 95% konfidenční úroveň)

### 10 Poděkování

Děkujeme firmě Nestlé (Norsko) za jejich vstřícnou spolupráci, a navíc za dodání vzorků pro projekt (validační studie a studie řízení kvality). Také děkujeme firmě Smaafolk – Tine Norske Meierier za dodané vzorky pro studii řízení kvality. Děkujeme National Institute of Nutrition and Seafood Research (NIFES, Národní institut pro výzkum výživy a mořských potravin) za analytické příspěvky (analýzy a informace o laboratorním QA systému). Studie byla provedena za finanční pomoci institucí Nordic Innovation Centre a Norwegian Food Safety Authority.

### 11 Výpočet ANOVA, vitamín A v dětské ovesné kaši – detaily

Výpočet nejistoty analýz, jednofaktorová ANOVA, zkušební vzorek 40 g

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka A4.14:** Výpočty ANOVA – nejistota analýz – suma čtverců odchylek, uvnitř skupin (SS-Error)

Vzorek	Analýzy ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )		Průměrná hodnota – každý vzorek ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	Čtverce rozdílů - ve skupinách ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>
	A1 = $x_{ij} = x_{i1}$	A2 = $x_{ij} = x_{i2}$	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2}) / 2$	$(x_{i1} - \bar{x}_i)^2$
B1-S1	402	325	363,5	1482,25
B2-S1	382	319	350,5	992,25
B3-S1	332	291	311,5	420,25
B4-S1	280	278	279	1
B5-S1	370	409	389,5	380,25
B6-S1	344	318	331	169
B7-S1	297	333	315	324
B8-S1	336	320	328	64
B9-S1	372	353	362,5	90,25
B10-S1	407	361	384	529
B1-S2	361	351	356	25
B2-S2	349	362	355,5	42,25
B3-S2	397	348	372,5	600,25
B4-S2	358	321	339,5	342,25
B5-S2	378	460	419	1681
B6-S2	381	392	386,5	30,25
B7-S2	341	315	328	169
B8-S2	292	306	299	49
B9-S2	332	337	334,5	6,25
B10-S2	322	382	352	900
Průměrná hodnota měření: $\bar{X}_a = 1/20 * \sum_{i=1}^{20} \bar{x}_i = 347,85 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$			<sup>2</sup> SS-Error (SS <sub>E</sub> ): $= \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = \sum_{i=1}^{20} 2 * (x_{i1} - \bar{x}_i)^2$	
SS <sub>E</sub> ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Stupně volnosti (df) ( $N * 2 - N$ ) = 20	Rozptyl = SS <sub>E</sub> / df ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	Směrodatná odchylka, SD <sub>analýzy</sub> $= \sqrt{\text{SS}_E / \text{df}}$ ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ )	Relativní směrodatná odchylka RSD <sub>analýzy</sub> (%) $= (\text{SD} / \bar{X}_a) * 100\%$
16595	20	829,75	28,80538	8,280978

### Poznámky k tabulce A4.14

1. Výpočet SS-Error – v tomto případě byly analyzovány dva zkušební vzorky pro každý laboratorní vzorek, proto:

$$(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 = (x_{i2} - \bar{x}_i)^2 \Rightarrow \text{SS}_E = \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = 2 \sum_{i=1}^{20} (x_{i1} - \bar{x}_i)^2$$

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

Pokud je počet analyzovaných zkušebních vzorků větší než dva, druhé mocniny rozdílů nebudou

stejně a je třeba provést následující výpočet:  $SS_E = \sum_{i=1}^{20} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$

2.  $df = (N \cdot n - N) = (20 \cdot 2 - 20) = 20$  kde  $N$  je počet vzorků a  $n$  je počet zkušebních vzorků analyzovaných z každé šarže.

Výpočet nejistoty vzorkování, jednofaktorová ANOVA, zkušební vzorek 40 g ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  prášku)

**Tabulka A4.15:** Výpočty ANOVA – nejistota vzorkování – suma čtverců rozdílů

S1A1 = $x_{i1}$	S1A2 = $x_{i2}$	S2A1 = $x_{i3}$	S2A2 = $x_{i4}$	$\bar{x}_i$	$\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$	$\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$
402	325	361	351	359,75	14,0625	14,0625
382	319	349	362	353	6,25	6,25
332	291	397	348	342	930,25	930,25
280	278	358	321	309,25	915,0625	915,0625
370	409	378	460	404,25	217,5625	217,5625
344	318	381	392	358,75	770,0625	770,0625
297	333	341	315	321,5	42,25	42,25
336	320	292	306	313,5	210,25	210,25
372	353	332	337	348,5	196	196
407	361	322	382	368	256	256
$SS_{Samp} = \sum_{i=1}^{10} \left[ \left( \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + \left( \frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right]$ $= \sum_{i=1}^{10} \left[ 2 * \left( \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + 2 * \left( \frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right] = 14231$						
Průměrná hodnota všech měření $\bar{x} = 347,85$				RSD <sub>Sdběru</sub> (%) = $(SD_{Sdběru} / \bar{x}) * 100 \% = 4,95 \%$		
SSE <sub>analýzy</sub> = 16595 (viz tabulka A4.14)				df <sub>S</sub> = 10 (viz poznámka v tabulce) df <sub>A</sub> = 20 (viz tabulka A4.14)		
Rozptyl $V_{Sdběru} = (SS_S / df_S - SS_A / df_A) / 2$ = $(14231 / 10 - 16595 / 20) / 2 = 296,675$				SD <sub>Sdběru</sub> = $\sqrt{V_{Sdběru}} = 17,224$		

### Poznámky k tabulce A4.15

1. Rozdíl  $d$  mezi střední hodnotou  $\bar{x}$  ze dvou hodnot  $\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}\right)$  a  $\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2}\right)$  pro každou z hodnot

je identický. Můžeme tedy napsat tento výraz jako  $SS_{Samp} = \sum_{i=1}^{10} 4 * d_i^2 = \sum_{i=1}^{10} \left[ 4 * \left( \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right]$

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

2.  $dfs = (NB * n - NB) = (10 * 2 - 10) = 10$  kde  $NB$  je počet šarží a  $n$  je počet primárních vzorků (= laboratorní vzorky) analyzovaných pro každou šarží.

## Příklad A5: Enzym v krmivu pro drůbež

Měřená veličina				Odhad nejistoty		
Analyt / metoda	Jednotka <sup>1</sup>	Odvětví / matrice	Vzorkovaný objekt	Účel	Strategie	Statistická metoda
Enzym / HPLC	% m / m (tj. hmotnostní zlomek)	Potraviny a krmiva / krmivo pro drůbež	25 kg pytel	Celková nejistota (slabé články v měřícím řetězci)	Modelování s teorií vzorkování (Gy)	Sumace rozptylů složek v relativních jednotkách

<sup>1</sup>Včetně referenční báze

### 1 Cíl

Cílem je odhad nejistoty vzorkování při dané technice odběru s použitím teorie vzorkování podle Gy (článek 10.2). Analytem je enzymová složka přidávaná do krmiva. Teorie odběru vzorku poskytuje realistický odhad pouze tehdy, když se během operací vzorkování a dělení vzorku respektují pravidla správného odběru vzorku; v tomto příkladu se předpokládá, že nedochází k hrubým chybám a že chyby z „nesprávného vzorkování“ jsou zanedbatelné.

### 2 Úkol a vzorkovaný objekt

Enzymatický výrobek je používán jako aditivum v krmivu pro drůbež (hustota  $0,67 \text{ g cm}^{-3}$ ). Nominální koncentrace enzymu je  $0,05 \text{ % m/m}$ . Enzymový prášek má hustotu  $1,08 \text{ g cm}^{-3}$ . Prášky se pečlivě promíchají. Rozložení velikosti enzymových částic je známo a předpokládá se, že charakteristická velikost částic je  $d = 1,00 \text{ mm}$  a velikostní koeficient  $g = 0,5$ . Cílem tohoto příkladu je odhad celkové nejistoty postupu (tedy jako základní chyba odběru vzorku, odstavec 10.2.7 a obrázek 4) použitého pro odhad průměrného obsahu v každém 25 kg pytli, který se používá pro dodávku výrobku zákazníkovi.

### 3 Plán postupu užívající modelovou strategii („zdola nahoru“)

Model se vytvoří za použití teorie vzorkování, jak je popsáno v článku 10.2. Parametry jsou buď měřeny přímo, nebo odhadnuty; považují se za jednoznačné a konstantní uvnitř pytle a mezi každým pytlím.

### 4 Odběr vzorku a analýza v laboratoři

Aktuální koncentrace enzymu ve vzorkovaném objektu, který představuje 25 kg pytel, je odhadnuta po odebrání 500 g primárního vzorku z objektu.

Materiál z primárního vzorku je upraven mletím na velikost částic  $<0,5 \text{ mm}$ . Pak se enzym extrahuje z 2 g navážky vhodným rozpouštědlem a koncentrace se stanoví kapalinovou chromatografií. Relativní směrodatná odchylka chromatografického stanovení, která byla odhadnuta z dat řízení kvality laboratoře, je  $5 \text{ %}$ .

### 5 Výsledky

K odhadu základní chyby odběru vzorku (FSE, odstavec 10.2.7, obrázek 4) dvou kroků vzorkování musíme vyhodnotit vlastnosti materiálu (tabulka A5.1).



## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka A5.1:** Vstupní hodnoty pro odhad nejistoty vzorkování modelovou strategií s použitím teorie vzorkování

Primární vzorek	Sekundární vzorek	Poznámka
$M_1 = 500 \text{ g}$	$M_2 = 2,0 \text{ g}$	Velikosti vzorku
$M_{L1} = 25,000 \text{ g}$	$M_{L2} = 500 \text{ g}$	Velikosti podílů (vzorkovaný objekt)
$d_1 = 0,1 \text{ cm}$	$d_2 = 0,05 \text{ cm}$	Velikosti částic
$g_1 = 0,5$	$g_2 = 0,25$	Odhadnuté koeficienty distribuce velikostí
<b>Oba vzorky</b>		
$a_L = 0,05 \text{ \% m/m}$		Průměrná koncentrace enzymu v podílu
$\alpha = 100 \text{ \% m / m}$		Koncentrace enzymu v enzymových částicích
$\rho_c = 1,08 \text{ g cm}^{-3}$		Hustota enzymových částic
$\rho_m = 0,67 \text{ g cm}^{-3}$		Hustota matričních částic
$f = 0,5$		Standardní tvarový koeficient pro sférické částice
$\beta = 1$		Koeficient uvolnění pro uvolněné částice

Tyto vlastnosti materiálu poskytují pro koeficient složení (rovnice 7) hodnotu  $c = 2160 \text{ g cm}^{-3}$  a pro vzorkovací konstanty (rovnice 6) hodnoty  $C$

$$C_1 = 540 \text{ g cm}^{-3} \text{ a } C_2 = 270 \text{ g cm}^{-3}$$

Rovnici 6 lze použít pro odhady směrodatné odchylky pro každý vzorkovací krok (jako odhady standardní nejistoty).

$$s_{r1} = 0,033 = 3,3 \text{ \%} \quad \dots \text{ primární vzorek}$$

$$s_{r2} = 0,13 = 13 \text{ \%} \quad \dots \text{ sekundární vzorek}$$

$$s_{r3} = 0,05 = 5 \text{ \%} \quad \dots \text{ analytické stanovení}$$

Celkovou relativní směrodatnou odchylku ( $s_t$ , kombinovaná nejistota) nyní můžeme odhadnout, když použijeme pravidlo šíření chyb; pro  $i$  chyb dostaneme:

$$s_t = \sqrt{\sum s_{ri}^2} = 0,143 = 14,3 \text{ \%}$$

Relativní rozšířená nejistota s koeficientem rozšíření 2 je proto 28,6 % (při vyloučení nejistoty analýzy spojené se systematickými vlivy, jako je např. analytické vychýlení).

## 6 Poznámky

Jako největší zdroj nejistoty v celém měřicím procesu byl zjištěn příspěvek z přípravy zkušební podílu (2 g) pro extrakci enzymu.

Nebyly zahrnuty žádné další nejistoty spojené se systematickými vlivy během analýzy a předpokládá se, že nesprávné vzorkovací chyby (a vychýlení vzorkování) jsou zanedbatelné.

## 7 Zhodnocení vhodnosti těchto měření k danému účelu

Pokud se rozhodneme, že celková nejistota 28,6 % nevyhovuje danému účelu (článek 16), pak je nutné upravit krok, ve kterém je připravován zkušební podíl, aby se celková nejistota snížila. Buď bude třeba použít větší vzorek pro extrakci, nebo musíme primární vzorek rozmělnit na jemnější velikosti částic, podle toho, který z těchto postupů bude ekonomičtější v praxi. Model může být také použit k předpovědi, zda přírůstek hmotnosti nebo zmenšení velikosti částic povede k dosažení požadované nejistoty (např. příloha E).

### 8 Výsledky a interpretace

Měření koncentrace enzymu udané pro každý 25 kg pytel by mělo mít připojenou nejistotu 28,6 % z hodnoty koncentrace. Další použití této hodnoty nejistoty bude záviset na periodické kontrole platnosti těchto hodnot a předpokladů, použitých při jejich výpočtu.

### 9 Souhrn

Nejistota měření*		
Odběr vzorku	Analýza	Celková
26,8 % (rel.)	10,0 % (rel.)	28,6 % (rel.)

\* s koeficientem rozšíření 2 (tj. 95% konfidenční úroveň)

## Příklad A6: Kadmium a fosfor v zemědělské ornici – modelový přístup

Měřená veličina				Odhad nejistoty		
Analyt / metoda	Jednotka	Odvětví / matrice	Vzorkovaný objekt	Účel	Strategie	Statistická metoda
Cd: přímé dávkování pevného vzorku GF-ZAAS P: Ca-acetát laktátová (CAL) metoda	mg kg <sup>-1</sup> pro vzorek sušený na vzduchu	Environmentální / zemědělská ornice	Orná půda – 143 × 22 m, hloubka 30 cm	Celková nejistota (s příspěvky z každého vlivu vzorkování)	Modelový přístup (využívající průzkumná měření pro jednotlivé vlivy)	Sumace rozptylů složek v relativních jednotkách

### 1 Cíl

Odhad souhrnné nejistoty měření pomocí sumace jednotlivých složek nejistoty ze vzorkování, přípravy vzorku a analýzy za použití modelového přístupu.

### 2 Úkol a vzorkovaný objekt

Zkoumání má za cíl odhadnout průměrnou koncentraci kadmia a fosforu v ornici u objektu, který představuje plochu orné půdy 0,32 ha (specifikace měřené veličiny). Při odběru vzorku se používaly směsné vzorky, což je při zemědělských kontrolách běžné.

### 3 Postup odběru vzorku

Plocha objektu byla vzorkována pomocí postupu po vrstvách, s hustotou vzorkování asi 20 dílčích vzorků na hektar do hloubky 30 cm pomocí půdního vrtáku. Vrstevnaté náhodné vzorkování je definováno v příloze C2.3.

### 4 Plán postupu – modelová strategie „příčiny a následku“ (článek 10.1)

#### 4.1 Identifikace vlivů při měření

V úvahu mohou být vzaty následující zdroje jako obecně potenciální významné příspěvky k nejistotě.

##### 4.1.1 Odběr vzorku

Prostorové rozdělení analytu ve dvojrozměrném objektu utváří dvě různé složky nejistoty ‚chyba výběru místa na velkou vzdálenost‘ (příloha C2.3):

- *Rozptyl odběru vzorku* obsahu analytu mezi směsnými vzorky z různých míst charakterizuje ‚statistické rozdělení‘ analytu na ploše objektu. Tato hodnota často závisí na vzdálenosti mezi body odběru/místy odběru.
- Pokud prostorová šablona analytu na ploše neodpovídá vzorkovací šabloně (postupu vzorkování), může se objevit vychýlení vzorkování.

Při použití vzorkovacího nástroje se mohou objevit různé efekty, jako je chyba bodu odběru (point materialisation error) (obrázek 3) Ta se může projevit z důvodu chybně určené referenční hloubky půdy (např. při zvlnění povrchu půdy nebo potížích při definování

horizontů) nebo rozdílu v aktuální hloubce vzorku nebo v hustotě půdy (např. při obsahu vlhkosti) nebo při selektivním úbytku půdního materiálu z vzorkovacího zařízení.

Tyto vlivy vedou k příspěvku nejistoty pouze tehdy, jestliže existuje hloubkový gradient v obsahu analytu (‘třetí rozměr‘ u objektu). Proto se tyto vlivy, které je těžké určit jednotlivě, sumarizují společně jako ‚*vliv hloubky*‘.

### 4.1.2 Příprava vzorku

Fyzikální příprava vzorku se skládá ze zpracování terénního vzorku na laboratorní. *Mechanické zpracování*, jako např. desagregace, prosívání, mletí a dělení, redukuje množství půdního materiálu. Při těchto krocích mohou vznikat chyby vzhledem k rozdílům v trvání a působení mechanického zpracování, heterogenitě, segregaci různých půdních (částicových) frakcí a rozdělení velikosti částic. Chyba opakovaného výběru bodu (periodic point selection error) (obrázek 3), se může projevit z důvodu *kolísání obsahu vlhkosti* vysušeného půdního vzorku sorpcí/desorpcí vody ze vzduchu na rovnovážný stav (závisí na vlhkosti a vlastnostech vzorkovaného materiálu, např. velikosti částic).

### 4.1.3 Analýza

Analýza je třetím krokem měřicího procesu spojeného s různými druhy vlivů, které způsobují složky nejistoty. Analytickou nejistotu laboratorních vzorků můžeme odhadnout pomocí již dříve publikovaných postupů [1, 40]. Rozdělení laboratorního vzorku na analytické zkušební vzorky bude přispívat k nejistotě vzorkování; zvláště se může vyskytnout další ‚základní chyba‘. Avšak náhodná složka tohoto vzorkovacího vlivu je zahrnuta v analytické preciznosti – opakovatelnosti mezi zkušebními vzorky. Významná systematická složka by měla být eliminována správným promícháním navzorkovaného prášku.

## 4.2 Diagram příčin a následků

Obr. A6.1 znázorňuje diagram příčin a následků pro tento měřicí proces. V krocích odběru a přípravy vzorku jsou uvedeny zdroje složek nejistoty; pro analýzu jsou uvedeny pouze parametry analytické kvality.

## 4.3 Modelová rovnice

‚Vstupní veličiny‘ vlivů vzorkování, které byly uvedeny výše, nejsou základními součástmi rovnice, ze které se počítá výsledek měření. Může se však zavést vhodná modelová rovnice pro celý měřicí proces, zavádějící příslušné nominální korekční koeficienty na analytický výsledek:

$$x_{site} = \bar{x}_{analy} \cdot f_{b-loc} \cdot f_{strat} \cdot f_{depth} \cdot f_{prep} \cdot f_{dry}$$

kde

$x_{site}$  = výsledek měření

$\bar{x}_{analy}$  = je průměr z analýzy zkušebních vzorků

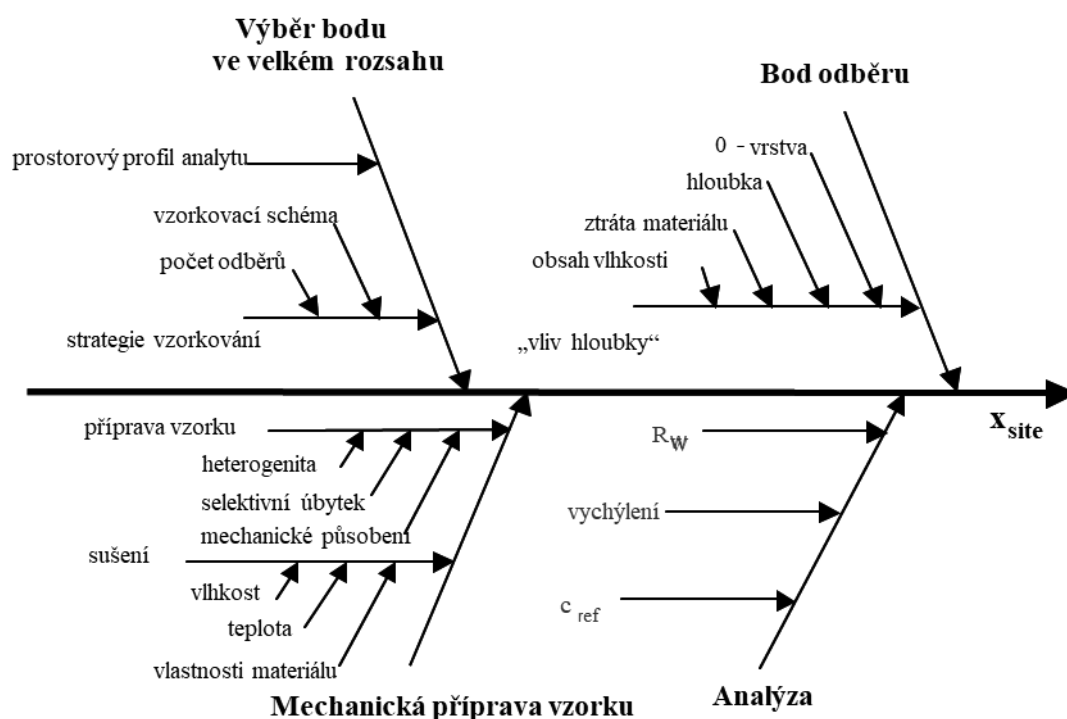
$f_{b-loc}$  = korekční faktor pro odchylku ‚mezi-místy‘

$f_{strat}$  = korekční faktor pro vychýlení způsobené vzorkovací strategií

$f_{depth}$  = korekční faktor pro ‚vliv hloubky‘

$f_{prep}$  = korekční faktor pro chyby vzniklé během mechanické přípravy vzorku

$f_{dry}$  = korekční faktor pro odchylku v obsahu vlhkosti



Obr. A6.1. Diagram metody „příčin a následků“ pro vzorkování orné půdy ( $R_w$  je reprodukovatelnost uvnitř laboratoře).

Pokud nezjistíme žádné významné systematické vychýlení (bias), jsou všechny korekční koeficienty rovny jedné, takže nejlepší odhad měřené veličiny je dán:

$$x_{site} = \bar{x}_{analy}$$

V důsledku jednoduchosti modelové rovnice (jen koeficienty) a za předpokladu nezávislosti mezi koeficienty lze získat kombinovanou nejistotu sloučením rozptylů *relativních standardních nejistot* z různých vlivů:

$$u_{site} = \sqrt{u_{analy}^2 + u_{b-loc}^2 + u_{strat}^2 + u_{depth}^2 + u_{prep}^2 + u_{dry}^2}$$

## 5 Odběr vzorku a analýza v laboratoři

Hmotnost vzorku byla zredukována kvartací, sušena na vzduchu a sítována pro výběr velikosti zrna <2 mm.

Analýza byla provedena následujícími metodami: pro kadmium Zeemanova-GF-AAS (,přímé vnášení pevného vzorku‘), pro fosfor metodou kalcium-acetát-laktát (CAL).

## 6 Výsledky zhodnocení jednotlivých vlivů v této případové studii

Odhad standardní nejistoty z rozložení analytu na ploše objektu je založen na modifikovaných dílčích odběrech, které se řídí postupem odběru. Pro objasnění výstupů jednotlivých vlivů byla provedena další ověřovací měření.

### 6.1 Variabilita ‚mezi místy‘

Plocha byla rozdělena do 9 čtverců (A, B, C × 1, 2, 3) a z každého z pěti čtverců byly odebrány tři dílčí vzorky (‚napříč‘ plochou). Dílčí vzorky z každého čtverce byly zkombinovány, takže vzniklo pět separátních směsných vzorků. Tyto vzorky byly zpracovány a analyzovány odděleně. Průměr jednotlivých výsledků tvoří výsledek měření ve shodě se specifikací měřené veličiny.

Analytické výsledky pro oba studované analyty jsou uvedeny v tabulce A6.1. Směrodatná odchylka mezi těmito hodnotami ( $s_{sqr}$ ) odráží rozdíl mezi směsnými vzorky pro každý označený čtverec.

Standardní nejistota u celkové průměrné hodnoty (tj. pro výsledek měření) může být díky tomuto vlivu odhadnuta s ohledem na počet vzorků ‚mezi místy‘ tak, že použijeme směrodatnou chybu průměru:

$$u_{b-loc} = \frac{s_{sqr}}{\sqrt{n_{b-loc}}}$$

**Tabulka A6.1:** Naměřené koncentrace kadmia a fosforu v pěti čtvercích

Čtverec	Cd mg kg <sup>-1</sup>	P mg kg <sup>-1</sup>
A1	0,270	124
A3	0,285	112
B2	0,343	120
C1	0,355	118
C3	0,343	105
$\bar{x}_{sqr}$	0,319	116
$s_{sqr}$	0,039 (12 %)	8,0 (6,5 %)
$u_{b-loc}$	5,4 %	2,9 %

Tabulka uvádí průměrnou hodnotu napříč pěti čtverci (výsledek měření), směrodatnou odchylku vypočítanou z těchto hodnot ( $s_{sqr}$ ) a odhadovaný příspěvek k nejistotě ze směrodatné chyby průměru ( $u_{b-loc}$ ).

### 6.2 Strategie vzorkování

Kontrola obsahů analytu mezi čtverci (tabulka A6.1) nevykazuje u fosforu významné rozdíly v jakémkoliv směru (ani vertikálním, ani horizontálním, ani diagonálním). Takže neočekáváme u výsledku měření tohoto analytu výrazné vychýlení (bias) (např. ≤ 0,5 %) z tohoto zdroje.

U kadmia mají oba čtverce A výrazně nižší obsah analytu než čtverce B a C. Tento gradient není překvapivý pro tuto konkrétní plochu, protože čtverec C leží na hranici lesa, zatímco čtverce A hraničí s travnatou zemínou a čtverec 1 a 3 leží mezi dalšími plochami orné půdy. Je dobře známo, že ve vyšším horizontu lesních půd se objevuje hromadění těžkých prvků, které mohou ovlivnit sousední plochy.

Použil se způsob odběru vzorku „na základě hypotézy“, aby se podobný vliv prozkoumal. Avšak hodnoty naměřené pomocí této vzorkovací strategie jen vykazují menší systematický vliv. Proto se do bilance nejistot přidává pro vzorkovací strategii kadmia standardní nejistota  $\leq 1 \%$ .

### 6.3 ,Vliv hloubky‘

Pro odhalení souboru vlivů, které jsou označovány jako ‚vliv hloubky‘, byl proveden následující ověřovací experiment.

Dílčí odběry byly odebrány z hloubky 35 cm v rámci pěti ‚zkušebních čtverců‘. Z těchto hloubkových vzorků byly odděleny a zkombinovány segmenty odpovídající hloubkám 25-30 cm a 30-35 cm. Tabulka A6.2 uvádí analytické výsledky pro tyto vzorky.

**Tabulka A6.2:** Hloubkové experimenty

	Cd mg kg <sup>-1</sup>	P mg kg <sup>-1</sup>
c. (25–30 cm)	0,14	47
c <sub>+</sub> (30–35 cm)	0,10	35
x <sub>-</sub>	0,34	124
x <sub>+</sub>	0,30	109
$\Delta x$	0,04	15
$u_{\text{depth}}$	3,5 %	3,7 %

Tabulka udává průměrný obsah hloubkových horizontů z pěti jader z různých lokací, vypočtené meze obsahu a odhadovaný příspěvek k nejistotě

Oba analyty vykazují statisticky významný záporný gradient s ohledem na hloubku. Nejistota jako důsledek vlivu hloubky byla odhadnuta s ohledem na obsah analytu v půdní vrstvě pod a nad referenční hloubkou (c<sub>-</sub>, c<sub>+</sub>) podle následujícího modelu.

Předpokládá se, že maximální rozdíl ve vzorkované hloubce není větší než  $\pm 10 \%$  (tj. 27-33 cm). Z těchto údajů jsou dolní a horní meze obsahu (x<sub>-</sub>, x<sub>+</sub>), které odpovídají průměrnému obsahu v jádře zemního vrtáku v nominální hloubce, odhadnuty podle:

$$x_{-} = \frac{\bar{x} - 0,1c_{-}}{0,9} \quad x_{+} = \frac{\bar{x} + 0,1c_{-}}{1,1}$$

Předpokládáme, že rozdíl mezi x<sub>-</sub> a x<sub>+</sub> ( $\Delta x_{\text{depth}}$ ) udává maximální odchylku od průměrné hodnoty s ohledem na rozdíl v hloubce odebrání u dílčích vzorků.

Za předpokladu rovnoměrného rozdělení odchylek v hloubce lze standardní nejistotu průměrné hodnoty (tabulka A6.2) odhadnout podle:

$$u_{\text{depth}} = \frac{\Delta x_{\text{depth}} / 2}{\sqrt{3}}$$

### 6.4 Dělení vzorků

Primární terénní vzorky byly rozděleny na polovinu sedminásobnou kvartací, čímž byl připraven laboratorní vzorek o velikosti 1/64 původní hmoty.

Ke zjištění ‚vlivu dělení‘ byl proveden následující ověřovací pokus.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

V prvním dělicím kroku nebyla druhá polovina materiálu odložena, ale považována za duplikátní vzorek, se kterým se zacházelo jako s původním vzorkem a byl odděleně analyzován. Tabulka A6.3 uvádí relativní směrodatné odchylky mezi duplikátními vzorky z každého z pěti čtverců pro oba analyty.

Jako jednoduchá aproximace byl zvolen průměr relativních směrodatných odchylek jako standardní nejistota kroku dělení

$$u_{split} = \bar{s}_{split}$$

Poznámka: Musí se očekávat pozorované široké rozpětí směrodatných odchylek mezi duplikátními vzorky.  $\chi^2$ -rozdělení pro  $df = 1$  ukazuje vysokou pravděpodobnost pro velmi nízké hodnoty a střední pravděpodobnost pro vysoké hodnoty.

**Tabulka A6.3:** Relativní směrodatné odchylky mezi duplikátními rozdělenými vzorky a průměr těchto směrodatných odchylek pro oba analyty

Čtverec	Cd (%)	P (%)
A1	0,44	1,49
A3	9,17	2,80
B2	5,32	0,84
C1	3,24	8,88
C3	0,44	1,81
$\bar{s}_{split}$	3,7	3,3

### 6.5 Sušení

Pro zjištění vlivu sušení nebyly provedeny žádné experimenty, ale k odhadu tohoto vlivu byly použity informace z literatury. U velkého počtu půdních vzorků sušených na vzduchu byl zjištěn obsah vlhkosti mezi 1 a 3 % [62]. Podle postupu vzorkování se daná měřená veličina vztahuje na půdní materiál sušený na vzduchu. Z toho plyne, že u měření koncentrace není nutná korekce na obsah vlhkosti. Musí se ale vzít v úvahu rozsah rozdílů  $\Delta x_{dry} = 2$  % v obsahu vlhkosti. Za předpokladu rovnoměrného rozdělení v tomto rozsahu, je možno standardní nejistotu pro oba analyty odhadnout jako:

$$u_{dry} = \frac{\Delta x_{dry}/2}{\sqrt{3}} = 0,6 \%$$

### 6.6 Analýza

Nejistoty analytického postupu pro kadmium a fosfor (tabulky A6.4 a A6.5) byly odhadnuty z dat řízení kvality s využitím přístupu Nordtestu [37].



## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

**Tabulka A6.4:** Složky standardní nejistoty a kombinované nejistoty při analýze kadmia v půdním vzorku

$R_w$	Nejistota v rámci laboratorní reprodukovatelnosti, vyhodnocená ze směrodatné odchylky opakovatelnosti střední hodnoty pro $n=10$ zkušebních vzorků a stability přístroje během jednoho pracovního dne	$u_{Rw} = 3,6 \%$
$C_{ref}$	Nejistota certifikované hodnoty CRM	$u_{ref} = 2,7 \%$
vychýlení (bias)	Bez příspěvku nejistoty z laboratorního vychýlení, protože výsledky jsou opraveny na každodenní vychýlení u měření CRM	–
$S_{bias}$	Příspěvek nejistoty ze směrodatné odchylky průměru ( $n = 3$ ) z každodenní analýzy CRM	$u_{bias} = 2,7 \%$
	Kombinovaná analytická nejistota	$u_{analýzy} = 5,2 \%$

**Tabulka A6.5:** Složky standardní nejistoty a kombinované nejistoty při analýze fosforu v půdním vzorku

$R_w$	Nejistota v rámci laboratorní reprodukovatelnosti, vyhodnocená ze směrodatné odchylky opakovatelnosti střední hodnoty pro $n = 1$ zkušebních vzorků	$u_{Rw} = 1,7 \%$
$C_{ref}$ vychýlení (bias)	Nejistota pro pravdivost výsledků odhadnutá jako preciznost reprodukovatelnosti $s_R$ z jednoho mezilaboratorního srovnání (odhad horšího případu)	$u_{bias} = 9,5 \%$
$S_{bias}$		
	Kombinovaná analytická nejistota	$u_{analýzy} = 9,7 \%$

## 6.7 Bilance nejistot a výsledek měření

Tabulka A6.6 uvádí vypočítanou standardní nejistotu z uvažovaných vlivů. Kombinovaná nejistota je vypočítaná z těchto příspěvků.

**Tabulka A6.6:** Relativní standardní nejistoty z uvažovaných vlivů a kombinovaná nejistota pro oba analyty

Vliv	Relativní standardní nejistota (%)	
	Cd	P
Variabilita „mezi místy“	5,4	2,9
Vzorkovací strategie	1,0	0,5
Hloubka	3,5	3,7
Dělení vzorku	3,7	3,3
Sušení	0,6	0,6
Analýza	5,2	9,7
<b>Kombinovaná nejistota</b>	<b>9,1</b>	<b>11,3</b>

### Výsledek měření:

Cd: 0,32 ± 0,06 mg kg<sup>-1</sup>

P: 116 ± 26 mg kg<sup>-1</sup>

(koeficient rozšíření 2, přibližně 95% konfidenční úroveň).

## 7 Poznámky

### 7.1 Příspěvek jednotlivých vlivů

Tabulka A6.6 ukazuje, že se odběr a příprava vzorků podílejí značně na celkové nejistotě měření. Ke zjištění a zhodnocení závažnosti jednotlivých vlivů /kroků postupu musíme vzít v úvahu několik aspektů:

7.1.1 *Vliv ,mezi místy‘* závisí na homogenitě plochy objektu a celkovém počtu dílčích vzorků odebraných z každého čtverce. Dřívější zkoumání ukázala, že 20 dílčích vzorků na hektar ornice dává příspěvek nejistoty řádově stejný jako nejistota analýzy.

7.1.2 *Chybu způsobenou vzorkovací strategií* je těžké kvantifikovat, ale může být často mnohem větší než ta, kterou jsme pozorovali v této případové studii. Prakticky může být pod kontrolou jen ,expertním posouzením‘ rozsáhlého rozložení analytu na ploše a výběrem vhodné vzorkovací strategie.

7.1.3 Ve výpočetním modelu se *vliv hloubky* uvažuje jako *neznámá* systematická chyba, což znamená, že odchylka v hloubce se jeví u všech dílčích vzorků (více nebo méně) ve stejném směru. To může být reálné za určitých podmínek; např. suchá písčité půda má sklon vypadávat na hlubším konci zemního vrtáku, takže průměrná hloubka dílčího vzorku by byla příliš malá. Pokud zjistíme tento vliv, můžeme provést korekci systematické odchylky a musíme vzít v úvahu pouze složku náhodné chyby (tj. nejistota se snižuje s faktorem  $1/\sqrt{n_{\text{incr}}}$ ). Proškolení vzorkaře může tuto ,chybu bodu odběru‘ snížit.

7.1.4 *Vliv dělení* se těžko kontroluje, protože počáteční redukce hmotnosti se často provádí v terénu. Může významně přispět, pokud je metoda redukce hmoty nevhodná nebo nedbalá. Proto je školení vzorkujícího personálu velmi důležité.

7.1.5 *Vliv obsahu vlhkosti* u půdních vzorků sušených na vzduchu se jeví v našem případě jako nepatrný.

7.1.6 Nejistota *analytického postupu* může přispívat jako převládající část ke kombinované nejistotě měření (např. pro kadmium). Může být pod kontrolou, pokud jsou dodržovány standardní metody zajištění analytické kvality (tj. periodické používání CRM a účast na mezilaboratorních zkoušeních způsobilosti). Nejistota z tohoto zdroje může převládat, když je koncentrace analytu blízká analytické mezi detekce.

7.1.7 Vlivy, které nebyly v této případové studii uvažovány, zahrnují doba a použitý výkon při mletí a prosívání, a vlhkost půdního vzorku během odběru vzorku. Působení těchto vlivů bylo považováno za nepodstatné, i když takové předpoklady by se měly prověřit.

## 8 Zhodnocení vhodnosti těchto měření k danému účelu

Pro rutinní měření podle postupu vzorkování musí být jeden směsný vzorek z přibližně 10 dílčích vzorků analyzován jako duplikátní.

V této případové studii odhadu příspěvků nejistoty jednotlivých vlivů bylo provedeno navíc 10 dílčích vzorků a celkem bylo připraveno a analyzováno 20 (směsných) vzorků.

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

Tyto dodatečné práce a náklady se nehodí pro rutinní měření. Pokud jsou ale analýzy vzorků ornice hlavním typem vyšetřování v laboratoři, může být taková výzkumná práce přínosem, neboť poskytne pro taková měření typickou hodnotu složky ‚chyby vzorkování‘. Navíc bude určení složek chyb (tj. bilance nejistot) také užitečné pro optimalizaci měřicího procesu.

### 9 Výsledky a interpretace

Měření průměrné koncentrace pro tuto plochu ornice vykazuje hodnoty rozšířené nejistoty, které můžeme vyjádřit buď jako  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  nebo 18,2 % z hodnoty koncentrace kadmia a  $26 \text{ mg kg}^{-1}$  nebo 22,6 % u fosforu.

### 10 Souhrn

	Nejistota měření*		
Analyt	Odběr vzorku	Analýza	Celková
Cd	15,0 %	10,4 %	18,2 %
P	11,6 %	19,4 %	22,6 %

\* s koeficientem rozšíření 2 (tj. 95% konfidenční úroveň)

## Příloha B: Terminologie<sup>1</sup>

<b>Přesnost</b>	<p>Těsnost shody mezi výsledkem zkoušky nebo výsledkem měření a pravou hodnotou</p> <p><i>Poznámky:</i></p> <p><i>1 V praxi se pravá hodnota nahrazuje přijatou referenční hodnotou.</i></p> <p><i>2 Použije-li se termín „přesnost“ na množinu výsledků zkoušek nebo měření, zahrnuje v sobě kombinaci náhodných složek a složky, která je obecnou systematickou chybou neboli složkou vychýlení (bias).</i></p> <p><i>3 Přesnost popisuje kombinaci pravdivosti a preciznosti (3.3.4)</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<b>Vychýlení (bias)</b>	<p>Rozdíl mezi očekávanou hodnotou výsledku zkoušky nebo výsledku měření a pravou hodnotou</p> <p><i>Poznámky:</i></p> <p><i>1 Vychýlení (bias) je mírou celkové systematické chyby na rozdíl od náhodné chyby. Systematická chyba, podléající se na vychýlení, může sestávat z jedné složky nebo z několika složek. Větší systematická odchylka od skutečné hodnoty se odrazí ve více vychýlené hodnotě.</i></p> <p><i>2 Vychýlení měřicího přístroje se obvykle odhaduje pomocí průměrování chyb odečtů pro vhodný počet opakovaných měření. Chyba odečtu je „odečet z měřicího přístroje minus skutečná hodnota odpovídající vstupní veličiny“.</i></p> <p><i>3 V praxi se pravá hodnota nahrazuje přijatou referenční hodnotou.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<b>Směsný vzorek (také průměrný či úhrnný)</b>	<p>Dva nebo více dílčích vzorků/podvzorků smíchaných dohromady ve vhodných poměrech, a to buď postupně, nebo kontinuálně (smíchaný směsný vzorek), z nichž je možné získat průměrnou hodnotu požadovaného ukazatele.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>

---

<sup>1</sup> Poznámka překladatelů: Českou terminologií vzorkování se zabývá METODICKÝ LIST 4 vystavený na stránkách EURACHEM-ČR [www.eurachem.cz](http://www.eurachem.cz) v oddíle PUBLIKACE.

<b>Duplikátní vzorek</b>	Jeden ze dvou (nebo více*) vzorků nebo podvzorků získaných odděleně současně stejným postupem odběru vzorků nebo dílčím vzorkováním. * pro replikátní vzorek
<b>Replikátní (opakovaný) vzorek</b>	<i>Poznámka: Každý duplikátní vzorek se získá v samostatném ‚bodě odběru‘ ve stejném ‚místě odběru‘.</i> AMC (2005) [64]
<b>Chyba výsledku</b>	Výsledek zkoušky nebo výsledek měření minus pravá hodnota <i>Poznámky:</i> <i>1 V praxi se pravá hodnota nahrazuje přijatou referenční hodnotou.</i> <i>2 Chyba je součtem náhodných a systematických chyb.</i> Upraveno z ISO 3534-2: (2006) [63] (Poznámka vynechána)
<b>Vhodnost pro daný účel</b>	Míra, do jaké data vytvářená měřicím procesem umožňují uživateli provádět technicky a administrativně správná rozhodnutí pro daný účel. <i>Poznámka: Jak bylo definováno pro analytické účely.</i> Thompson and Ramsey (1995) [16]
<b>Homogenita, heterogenita</b>	Stupeň, do kterého jsou vlastnost nebo složka rovnoměrně rozloženy v celém množství materiálu. <i>Poznámky:</i> <i>1 Materiál může být homogenní s ohledem na jeden analyt nebo vlastnost, ale heterogenní s ohledem na jiný.</i> <i>2 Stupeň heterogenity (opak homogenity) je určujícím faktorem chyby vzorkování.</i> IUPAC (1990) [9]
<b>Dílčí vzorek, náběr</b>	Samostatná část materiálu získaná jedním náběrem vzorkovacího zařízení. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
<b>Laboratorní vzorek</b>	Vzorek připravený k odeslání do laboratoře, určený pro laboratorní vyšetření nebo zkoušení. ISO 78-2 (1999) [65]
<b>Měřená veličina</b>	Veličina, která má být měřena. JCGM 200: 2012 [43]

<b>Preciznost</b>	<p>Těsnost shody mezi nezávislými výsledky zkoušek/měření získanými za předem vymezených podmínek.</p> <p><i>Poznámky:</i></p> <p>1 Preciznost závisí pouze na rozdělení náhodných chyb a nemá žádný vztah ani k pravé hodnotě ani ke specifikované hodnotě.</p> <p>2 Míra preciznosti se obvykle vyjadřuje pomocí nepřeciznosti a počítá se jako směrodatná odchylka výsledků zkoušky nebo výsledků měření. Menší preciznost se odrazí ve větší směrodatné odchylce.</p> <p>3 Kvantitativní míry preciznosti kriticky závisejí na předem vymezených podmínkách. Podmínky opakovatelnosti a podmínky reprodukovatelnosti jsou konkrétní soubory předem vymezených podmínek pro extrémní situace.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<b>Primární vzorek</b>	<p>Odběr jednoho nebo více dílčích vzorků nebo jednotek odebíraných na počátku ze základního souboru.</p> <p><i>Poznámka: Termín primární se v tomto případě nevztahuje ke kvalitě vzorku, spíše na skutečnost, že vzorek byl odebrán na počátku měření.</i></p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
<b>Náhodná chyba výsledku</b>	<p>Složka chyby výsledku, která se od jednoho výsledku zkoušky nebo výsledku měření nějakého znaku nebo veličiny k dalšímu měření způsobem, který nelze předvídat.</p> <p><i>Poznámka: Náhodnou chybu nelze korigovat.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<b>Náhodný vzorek</b>	<p>Vzorek vybraný náhodným vzorkováním.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63] (Poznámka vynechána)</p>
<b>Náhodné vzorkování</b>	<p>Vzorkování, při němž se ze základního souboru odebírá výběr o <math>n</math> vzorkovaných jednotkách takovým způsobem, aby každá z možných kombinací o <math>n</math> vzorkovaných jednotkách měla konkrétní pravděpodobnost, že bude zahrnuta do výběru.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>

<b>Prosté náhodné vzorkování</b>	<p>Vzorkování, při němž se ze základního souboru odebírá výběr o <math>n</math> vzorkovaných jednotkách takovým způsobem, aby možné kombinace o <math>n</math> vzorkovaných jednotkách měly tutéž pravděpodobnost, že budou zahrnuty do výběru vzorkování.</p> <p><i>Poznámka 1: Jestliže při vzorkování hromadných materiálů představuje vzorkovaná jednotka dílčí vzorek, potom rozmístění, vymezení a vlastní odběr dílčího vzorku se uskuteční tak, aby všechny vzorkované jednotky měly stejnou pravděpodobnost, že budou zahrnuty do výběru.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<b>Referenční vzorkování</b>	<p>Charakterizace oblasti za použití jediného vzorkovacího zařízení a jedné laboratoře tak podrobně, že umožňuje vytvořit distribuční model pro předpovědi koncentrací jednotlivých prvků se známou nejistotou v jakémkoliv bodě odběru.</p> <p>IUPAC (2005) [66]</p>
<b>Referenční vzorkovaný objekt</b>	<p>Při vzorkování obdoba referenčního nebo certifikovaného referenčního materiálu (v chemické analýze).</p> <p><i>Poznámka: Vzorkovaný objekt, jehož jedna nebo více koncentrací prvků je dobře charakterizována v prostoru a čase. Při vzorkování obdoba referenčního nebo certifikovaného referenčního materiálu (v chemické analýze) (poznámky upraveny z konceptu doporučení IUPAC (2003); původně definováno v Pokynu ISO 30: 1992).</i></p> <p>Thompson and Ramsey (1995) [16]</p>
<b>Reprezentativní vzorek</b>	<p>Vzorek získaný na základě plánu vzorkování, u kterého se očekává, že odpovídajícím způsobem reprezentuje sledované vlastnosti základního souboru.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
<b>Vzorek</b>	<p>Část materiálu vybraná z jeho většího množství.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>

<b>Příprava vzorku</b>	<p>Komplex operací s materiálem nutným k tomu, aby se složený nebo hromadný vzorek přetvořil ve zkušební vzorek.</p> <p><i>PŘÍKLAD Redukce velikosti částic, mísení a dělení vzorku</i></p> <p><i>Poznámky:</i></p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. U sypkých materiálů dokončení každé operace dělení vzorku určuje začátek dalšího stupně úpravy vzorku.</li><li>2. Příprava vzorku nesmí měnit, pokud je to možné, schopnost vzorku reprezentovat základní soubor, z něhož byl odebrán.</li></ol> <p>Upraveno z ISO 3534-2: (2006) [63] (znění změněno tak, aby zahrnovalo složený nebo hromadný vzorek, a mělo význam pro chemická měření)</p>
<b>Předúprava vzorku</b>	<p>Souhrnný název používaný pro všechny postupy pro úpravu vzorku do předepsaného stavu, který umožňuje následné zkoušení nebo analýzy nebo dlouhodobé skladování.</p> <p><i>Poznámka 1: Úprava vzorku zahrnuje např. míchání, rozdělení, sušení, drcení, stabilizaci.</i></p> <p>Upraveno podle ISO 11074: 2015 [67] (odstraněno omezení na vzorky půdy)</p>
<b>Velikost vzorku</b>	<p>Počet položek nebo množství materiálu, ze kterého se skládá vzorek.</p> <p>ISO 11074:2015 [67], ISO 7002: A.40 (1986) [68]</p>
<b>Vzorkař pracovník provádějící vzorkování</b>	<p>Osoba nebo skupina osob provádějící vzorkovací postup v bodě odběru.</p> <p><i>Poznámka 1: Výraz „vzorkař“ se nevztahuje na nástroj používaný k odběru vzorku. V tomto případě je nutné používat „vzorkovací zařízení“, „odběrové zařízení“ nebo „vzorkovač“.</i></p> <p>ISO 11074: 2015 [67]</p>
<b>Vzorkování</b>	<p>Proces odebírání nebo vytváření vzorků.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<b>Vychýlení (bias) vzorkování</b>	<p>Část celkového vychýlení (bias) měření vztahujícího se ke vzorkování.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
<b>Místo odběru</b>	<p>Místo, kde dochází k odběru vzorků v rámci objektu odběru vzorků. Možno použít pro místo, kde se odebírají duplikátní (nebo replikované) vzorky v jednotlivých bodech odběru.</p>



<b>Plán vzorkování</b>	<p>Předem stanovený postup pro výběr, odběr, konzervaci, dopravu a přípravu podílů, které budou odebrány ze souboru jako vzorek.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
<b>Bod odběru</b>	<p>Pozice, kde se provádí odběr vzorku v místě odběru. Možno použít pro konkrétní bod, kde byl odebrán duplikát (nebo replikát), v rámci místa vzorkování.</p> <p><i>Poznámka: Přesnost, s jakou je bod odběru určen v prostoru a čase, závisí na zaměřovací metodě. Duplikátní vzorky jsou odebírány z bodů odběru, které odrážejí tuto přesnost.</i></p>
<b>Přesnost odběru vzorku</b>	<p>Část celkové přesnosti měření vztahující se ke vzorkování.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
<b>Postup odběru vzorku</b>	<p>Provozní požadavky a/nebo pokyny vztahující se k použití konkrétního plánu vzorkování (tj. instrukce pro realizaci tohoto plánu).</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
<b>Vzorkovaný objekt</b>	<p>Část materiálu v daném čase, která má být reprezentována vzorkem.</p> <p><i>Poznámky:</i></p> <p><i>1 Vzorkovaný objekt by měl být stanoven před vytvářením plánu vzorkování.</i></p> <p><i>2 Vzorkovaný objekt může být stanoven legislativou (např. velikost dávky).</i></p> <p><i>3 Jestliže nás v definovaném prostoru nebo časovém intervalu zajímají některé vlastnosti a charakteristiky (např. chemické složení) a musíme je určit (poznat), pak je lze považovat za předmět vzorkování.</i></p> <p>AMC (2005) [64]</p>
<b>Nejistota vzorkování</b>	<p>viz Nejistota při odběru vzorků</p>
<b>Podvzorek</b>	<p>Odebraná část vzorku.</p> <p><i>Poznámka: Podvzorek může být odebrán stejným způsobem, jaký byl použit při odebírání vzorku, ale nemusí tomu tak být.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63] (“subsample”)</p>
<b>Příprava podvzorku (dělení vzorků)</b>	<p>Postup výběru jednoho nebo více podvzorků ze vzorku odebraného ze vzorkovaného souboru.</p> <p>ISO 11074: 2015 [67]</p>

**Systematická chyba výsledku** Složka chyby výsledku, která se od jednoho výsledku zkoušky nebo výsledku měření nějakého znaku nebo veličiny k dalšímu měření nemění nebo mění způsobem, který lze předvídat.

*Poznámka: Systematické chyby a jejich příčiny mohou být známé i neznámé.*

ISO 3534-2: (2006) [63]

**Systematické vzorkování**

Vzorkování uskutečněné podle určitého metodického plánu.

Upraveno z ISO 3534-2: (2006) [63] (Poznámky vynechány)

**Zkušební podíl**

Množství materiálu vhodné velikosti pro měření koncentrace nebo jiné vlastnosti, která je předmětem zájmu, odebrané ze zkušebního vzorku.

IUPAC (1990) [9], ISO 11074: 2015 [67], AMC (2005) [64]

**Zkušební vzorek**

Vzorek připravený z laboratorního vzorku, ze kterého jsou odebrány zkušební podíly pro zkoušení nebo analýzu.

IUPAC (1990) [9], ISO 11074: 2015 [67], AMC (2005) [64]

**Pravdivost**

Těsnost shody mezi očekávanou hodnotou výsledku zkoušky nebo výsledku měření a pravou hodnotou.

*Poznámky:*

- 1. Míra pravdivosti se obvykle vyjadřuje pomocí vychýlení (bias).*
- 2. O pravdivosti se někdy hovoří jako o ‚přesnosti průměru‘. Používat tento termín se nedoporučuje.*
- 3. V praxi se pravá hodnota nahrazuje přijatou referenční hodnotou.*

ISO 3534-2: (2006) [63]

**Nejistota (měření)** Parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje rozptýlení hodnot, které by mohly být důvodně přisuzovány k měřené veličině.

*Poznámky:*

*1 Tímto parametrem může být např. směrodatná odchylka (nebo její daný násobek) nebo pološířka intervalu, který má stanovenou konfidenční úroveň.*

*2 Nejistota měření obecně sestává z mnoha složek. Některé z těchto složek mohou být určeny ze statistického rozdělení výsledků série měření a mohou být charakterizovány výběrovými směrodatnými odchylkami. Ostatní složky, které můžeme také charakterizovat směrodatnými odchylkami, se vyhodnocují z předpokládaných rozdělení pravděpodobnosti na základě zkušenosti nebo jiných informací.*

*3 Rozumí se, že výsledek měření je nejlepším odhadem hodnoty měřené veličiny a že k rozptylu přispívají všechny složky nejistoty, včetně těch, které pocházejí ze systematických vlivů, jako např. složky spojené s korekcemi a referenčními standardy.*

*4 (přidáno) Pokud je měřená veličina definována jako kvantita vzorkovaného objektu, pak je složka nejistoty vzorkování zahrnuta v nejistotě měření.*

JCGM 100 (2008) / ISO/IEC 98-3: 2008 [2]

**Faktor nejistoty** Faktor, kterým se naměřená hodnota vynásobí a dělí, aby se vytvořily meze intervalu nejistoty.

Ramsey a Ellison (2015) [23]

**Nejistota při odběru vzorků** Část celkové nejistoty měření vztahující se ke vzorkování.

*Poznámka: Také se nazývá jako nejistota vzorkování.*

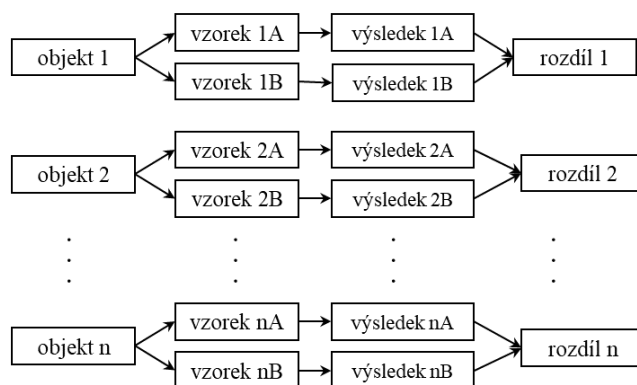
IUPAC (2005) [66]

## Příloha C: Užitečné statistické postupy

### C1 Odhad vychýlení mezi dvěma metodami vzorkování s použitím párových vzorků

Metoda párových vzorků spočívá v odběru jednoho vzorku oběma uvažovanými technikami odběru, u každého z řady (pokud možno  $n > 20$ ) objektů. Metoda je zvláště vhodná pro porovnání nového možného postupu proti zavedenému a používanému rutinnímu postupu, ale lze ji používat i obecně. Pro každou metodu by se měl určitým způsobem náhodně upravit vzorkovací postup, např. zvolit začátek odběru dílčích vzorků na náhodné pozici v objektu a orientovat mřížku dílčích vzorků v náhodném směru. Odebrané vzorky se analyzují za náhodných podmínek opakovatelnosti tak, aby se zrušilo analytické vychýlení.

Strategie, jak ji ukazuje obrázek C1.1, zajistí u každého objektu minimum práce navíc tak, aby se pokus mohl provést při nízkých nákladech bez přerušení průběhu rutinního vzorkování. Výsledek je také robustní, protože je odvozen z dat získaných z mnoha typických, ale různých objektů. Proto reprezentuje průměrné vychýlení mezi výsledky dvou vzorkovacích metod spíše než vychýlení nalezené v jednom objektu, které se může ukázat jako atypické.

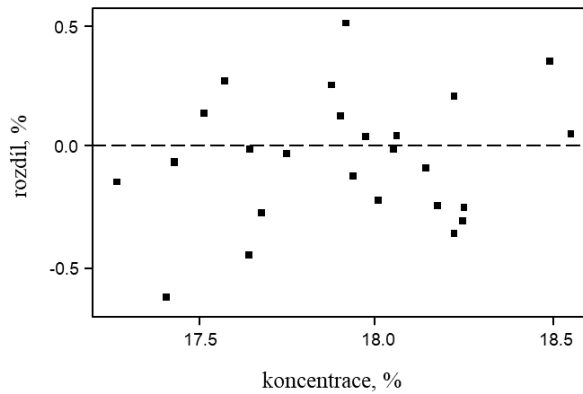


Obr. C1.1. Strategie pokusu pro odhad vychýlení mezi dvěma vzorkovacími metodami. Strategie pokusu pro odhad vychýlení mezi vzorkovacími metodami A a B, když se odeberou párové vzorky u každého objektu.

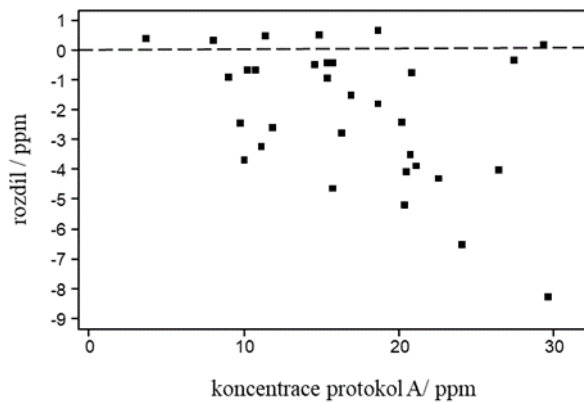
Prvním krokem k prověření výsledků je kontrola, zda jsou párové rozdíly závislé na koncentraci analytu. To je zvláště pravděpodobné, pokud rozsah koncentrací, se kterým se setkáváme

u následných objektů, je široký. Diagram rozptýlení umožňuje užitečnou vizuální kontrolu. Pokud neexistuje závislost, je odhad vychýlení průměrem označených párových rozdílů a tento průměr lze testovat na významný rozdíl od nuly obvyklým způsobem. V příkladu na obrázku C1.2 není zřejmě významná závislost mezi vneseným rozdílem a koncentrací, a vychýlení mezi metodami metodou dvou výběrového t-testu není při 95% konfidenční úrovni významně odlišné od nuly. Když existuje zjevné vychýlení, které je závislé na koncentraci, jak ukazuje obrázek C1.3, vyjadřuje se vychýlení jako funkce koncentrace. V použitém případě je důkaz (stanoveno metodou funkčního vztahu [59]) významného rotačního vychýlení s trendem, vyjádřeným rovnicí

$$\text{Výsledek (B)} = \text{Výsledek (A)} \times 1,2$$



Obr. C1.2. Žádné významné vychýlení nebo trend. Rozdíly mezi výsledky dvou technik odběru použitých u 25 objektů jako funkce koncentrace. Není zde žádné významné vychýlení a žádný náznak závislosti vychýlení na koncentraci.



Obr. C1.3. Významné vychýlení a trend. Rozdíly mezi výsledky dvou technik odběru použitých u 33 objektů, vynesené do grafu jako funkce koncentrace. V tomto případě jde o významné vychýlení (protože 27 z 33 výsledků je záporných) a absolutní vychýlení vzrůstá s vzrůstající koncentrací.

### C2 Další popis chyb vzorkování z teorie vzorkování

**C2.1 Chyba vážení (Weighting error, SWE)** tvoří svoji vlastní kategorii. Vzniká například tehdy, když se soubor (vzorkovaný objekt) skládá z podsouborů o různé velikosti, ale průměrná koncentrace se odhaduje jako jednoduchý průměr, aniž bychom brali v úvahu velikost podsouborů. Správná metoda je vypočítání váženého průměru s použitím velikosti podsouborů jako vah. Při analýze materiálu v pohybu vzniká chyba vážení při proměnlivém průtoku, ale při výpočtu průměru se nebere v úvahu; v takovém případě by se průtoky měly zaznamenávat souběžně se vzorkováním a použít jako váhy ve výpočtu průměru. Jinou možností je použití vzorkovacího zařízení, které bere vzorky o velikosti úměrné průtoku, a použít velikosti vzorků jako váhy ve výpočtu průměru. Pokud je směsný vzorek připraven z podvzorků, pak se musí použít poměrné vzorkování; jinak vzniká chyba vážení ve směsném vzorku.

**C2.2 Chyba seskupování a segregace (Grouping and segregation error, GSE)** je druhým výrazem pro chybu, který se vztahuje k chybám malého rozsahu. Je způsobena tím, že se vzorek nenabírá kousek po kousku, ale jako skupina fragmentů. Pokud v materiálu nastane segregace, dojde k tomuto druhu chyby. Tato chyba není obvykle odhadována. Gy ale dokázal, že GSE je menší než nebo maximálně rovna základní chybě vzorkování (FSE), pokud je vzorkování provedeno správně.

**C2.3 Chyba výběru bodu (Point selection error, PSE).** Pokud se průměr kontinuálního objektu vzorkování (tj. výrobní tok, řeka, kontaminovaný prostor, ...) odhaduje z jednotlivých vzorků, závisí nejistota průměru na vzorkovací strategii, protože výsledky jsou obvykle *autokorelovány*. Tato chyba se nazývá chyba výběru bodu (PSE) a závisí na vzorkovací strategii. Mohou se použít tři základní strategie pro odběr vzorků (viz obrázek C2.1):

- 1) **Náhodné vzorkování:** Čas nebo místo  $N$  bodů vzorkování je náhodně rozloženo v objektu.
- 2) **Vrstevnaté (náhodné) vzorkování:** Soubor je nejprve rozdělen do  $N$  podsouborů a uvnitř každého podsouboru je náhodně určen vzorkovací bod.
- 3) **Systematické (vrstevnaté) vzorkování:** Všechny  $N$  vzorků se odebírá ve stejných vzdálenostech (jednorozměrný případ) nebo podle fixní symetrické šablony (objekty, které z pohledu vzorkovacího bodu mají dva nebo více rozměrů).

### Odhad směrodatné odchylky průměru ze souboru

Náhodné vzorkování:  $s(a_L) = \frac{s_p}{\sqrt{N}}$

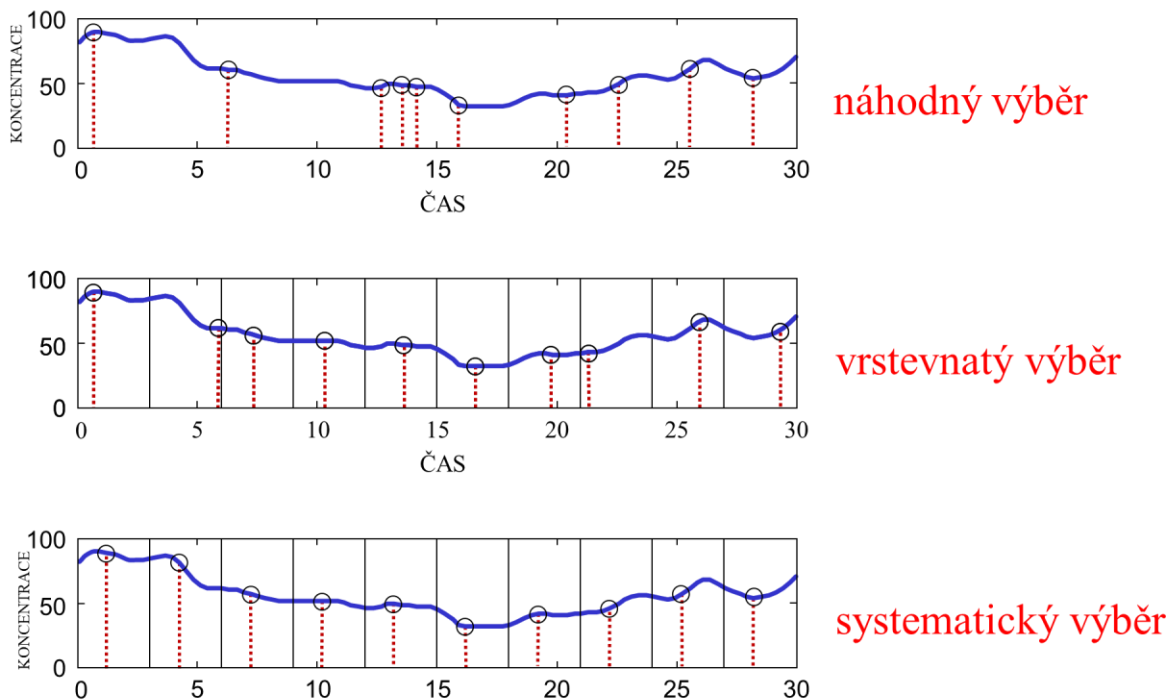
Vrstevnaté vzorkování:  $s(a_L) = \frac{s_{vrstevnaté}}{\sqrt{N}}$

Systematické vzorkování:  $s(a_L) = \frac{s_{systematické}}{\sqrt{N}}$

Když se bere v úvahu autokorelace, jsou  $s_{vrstevnaté}$  a  $s_{systematické}$  odhady směrodatných odchylek.

Poznámka: Tyto rovnice předpokládají přírůstky stejné velikosti. Další okolnosti viz např. [69].

Obyčejně je pořadí  $s_p > s_{vrstevnaté} > s_{systematické}$ , kromě případu, kdy je při systematickém vzorkování frekvence vzorkování násobkem frekvence procesu. V tom případě je systematické vzorkování nejhorší variantou a průměr může být zatížen chybou.



Obr. C2.1. Strategie vzorkování. Deset vzorků vybraných z objektu za použití *náhodného*, *vrstevnatého* *náhodného* a *systematického* *vrstevnatého* výběru vzorků.

### Odhad PSE

Rozdělení heterogenity jednorozměrného souboru může být charakterizováno provedením variografického pokusu, tj.  $N$  vzorků se nasbírá z objektu s použitím systematického výběru vzorků.  $N$  by mělo být nejméně 30, pokud možno 60-100. Má se použít proporcionální vzorkování z toku nebo, pokud to není možné (v případě vzorkování velkých průtoků plynu nebo kapaliny), by se měl simultánně zaznamenávat průtok a čas vzorkování. Z těchto výsledků je možné vypočítat experimentální heterogenitu  $h_i$  jako relativní odchylku z průměru souboru (nebo vzorkovaného průměru). Pro  $N$  odebraných a analyzovaných vzorků o velikosti  $M_i$  (výsledky jsou  $a_i$ ).  $M_i$  může být těž průtok, pokud nelze provádět proporcionální vzorkování.

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \frac{M_i}{M} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

kde  $a_L$  je vážený průměr šarže:

$$a_L = \frac{\sum M_i a_i}{\sum M_i} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{M_i}{M}\right) a_i$$

$M_i$  může být také průtok, pokud nelze použít proporcionální vzorkování.

Směrodatná odchylka heterogenity  $h$  je rovna *relativní směrodatné odchylce* souboru nebo procesu  $s_p$ .

Abychom mohli charakterizovat variabilitu procesu, byl z heterogenit vypočítán experimentální variogram:

## Nejistota vyplývající z odběru vzorků

---

$$V_j = \frac{1}{2(N-j)} \sum_{i=1}^{N-j} (h_{i+j} - h_i)^2, j=1,2,K, \frac{N}{2}$$

Variogram se musí integrovat, abychom odhadli PSE pro různé vzorkovací strategie. Gy používá robustní numerickou integraci.



### C3 Softwarové zdroje pro výpočty

Klasická analýza rozptylu (ANOVA) je k dispozici v nejobecnějším tabulkovém softwaru pro jednocestnou ANOVA, ale výstup obvykle nezahrnuje explicitní hodnoty pro všechny komponenty rozptylů. Také F-testy a jiné standardní statistické testy pro normální rozdělení jsou součástí většiny tabulkových procesorů.

Programy pro klasické a robustní statistické metody jsou obecně k dispozici od RSC/AMC. Programy na podporu použití empirického přístupu popisovaného v této příručce zahrnují RANOVA jak pro vyváženou, tak nevyváženou strategii, a RANOVA2 pro totéž, ale včetně zahrnutí odhadu faktoru nejistoty a volitelně i pro strategii s více než dvěma replikáty vzorků (<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>).

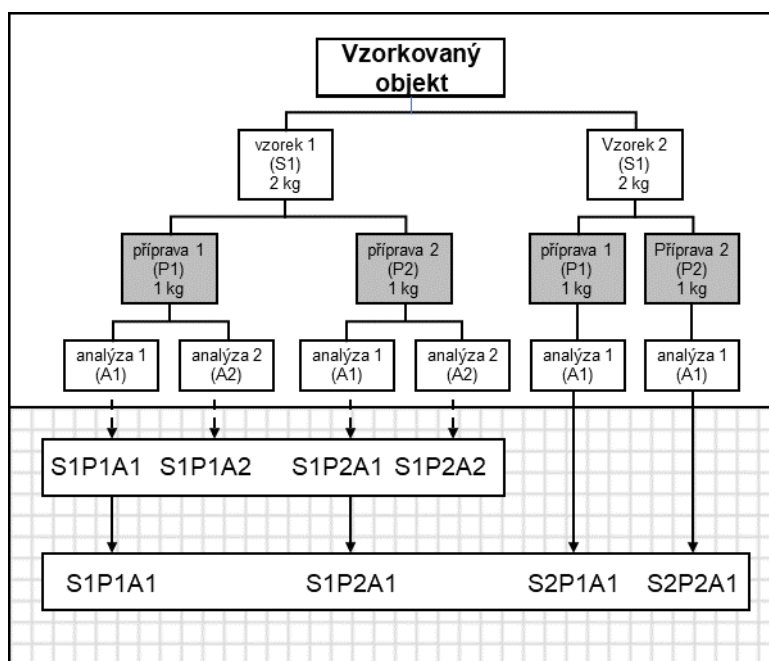
Testy na odlehle výsledky (tj. Grubbsův a Dixonův) jsou obecně dostupné, stejně tak jako metoda rozpětí. Metodu rozpětí lze relativně jednoduše zpracovat, když použijeme funkce maxima a minima v tabulkovém editoru.

Výpočty rozpětí (uvedené v článku 7 přílohy A3) lze snadno provést pomocí standardního tabulkového procesoru.

## Příloha D Alternativní experimentální plány pro empirický odhad nejistoty

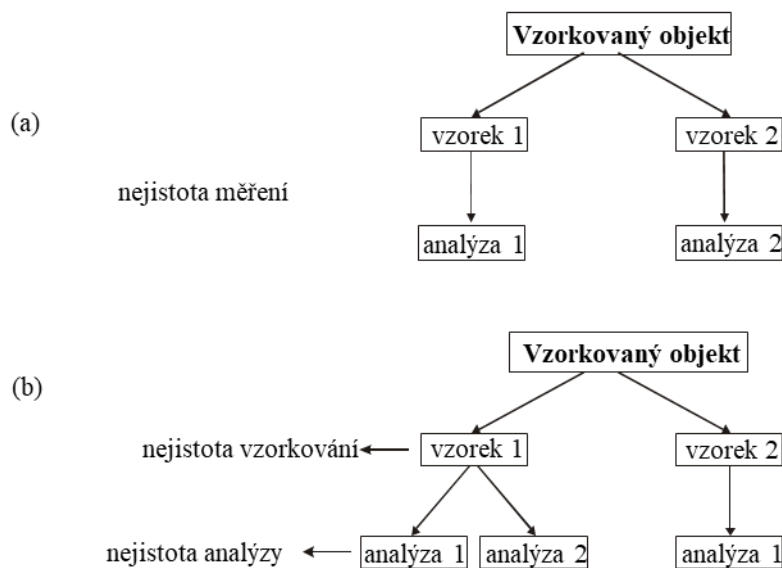
### 1 Víceúrovňové plány pro odhad dalších složek vlivů

Obecný vyvážený plán pro empirický odhad nejistoty (obrázek 2) zahrnuje nejistotu z fyzikální přípravy vzorku spolu se ‚vzorkovacím‘ krokem. Alternativní experimentální plán (obrázek D.1) může být použit k vytvoření samostatného odhadu nejistoty z tohoto zdroje (*Spřípravy*). Dva podvzorky z obou dvou primárních vzorků se připravují odděleně (šedá políčka v obrázku D.1). Duplikátní zkušební vzorky byly odebrány z těchto podvzorků tak, aby mohl být také odhadnut analytický příspěvek. Standardní robustní ANOVA je možné také použít k oddělení všech těchto zdrojů rozptylu (obrázek A1.2 a příloha C3) prostřednictvím výběru dvou různých podskupin ze čtyř měření, jak je vidět na obrázku D.1. Podrobnosti aplikace tohoto postupu na vzorkování potravin jsou uvedeny jinde [22].



Obr. D.1. Experimentální plán použitý pro odhad nejistoty z přípravy vzorků i nejistoty ze vzorkování a analýzy. Horní část zobrazuje třívrstvý a nevyvážený experimentální plán. Dodatečná vrstva v tomto experimentu, která je nutná pro zjištění  $s_{prip}$ , je vidět v šedých políčkách. Dolní část (šrafovaná) ukazuje data sdružená do skupin, které jsou nutné pro aplikace ANOVA ke zjištění odhadů  $s_{odberu}$ ,  $s_{pripavy}$  a  $s_{analytická}$ , tj. statistického plánu. Obrázek byl použit z [22] se souhlasem Royal Society of Chemistry.

## 2 Zjednodušené a nevyvážené plány pro snížení nákladů na realizaci



Obr. D.2. Dvě zjednodušené alternativy k plně vyváženému plánu (obrázek 2), které je možno použít ke snížení nákladů na odhad nejistoty měření za použití empirického přístupu: a) zjednodušený vyvážený plán, b) nevyvážený plán.

Zjednodušený plán (obrázek D.2a) má stejné duplikátní vzorky jako plně vyvážený plán (obrázek 2), ale nezahrnuje duplikátní chemické analýzy. Nejistota, odhadnutá pomocí tohoto postupu, poskytuje celkovou nejistotu měření bez hodnot složek nejistoty ze vzorkování nebo analýzy. Pokud se tyto složky mají zjistit, může laboratoř analytickou nejistotu odhadnout externě a odečíst z celkové nejistoty, aby zjistila izolovaný odhad nejistoty vzorkování podle rovnice 1. Hlavní výhodou tohoto postupu je, že analytické náklady jsou pouze poloviční ve srovnání s vyváženým plánem pro stejný počet duplikátních vzorků. Alternativně lze odebrat dvojnásobek duplikátních vzorků z dvojnásobného množství objektů, aby se zvýšila jejich reprezentativnost při stejných výdajích na chemickou analýzu.

Nevyvážený plán (obrázek D.2b) je přechodem mezi těmito dvěma plány pouze s jednou duplikátní analýzou provedenou na jednom z duplikátních vzorků. Má tu výhodu, že poskytne odhady složek nejistoty z vzorkování a analýzy stejně jako celkovou nejistotu měření (se stejnými výhradami jako pro plně vyvážený plán v článku 9.4.2). Dodatečné analytické náklady se zredukuje o 33 % ve srovnání s náklady pro plně vyvážený případ. Stupně volnosti v tomto případě jsou podobné jak pro analytický, tak pro vzorkovací odhad rozptylu, což je z hlediska nákladů mnohem efektivnější než další stupně volnosti navíc pro nejistotu analýzy v plně vyváženém případě.

Pro výstup obou těchto plánů můžeme použít klasickou ANOVA s využitím softwarových balíčků mnoha různých tabulkových procesorů (příloha C3). Robustní ANOVA byla vyvinuta pro vyvážené i nevyvážené strategie [53]. Odkaz [20] také obsahuje vypracovaný příklad demonstrující výhody nevyváženého plánu oproti vyváženému plánu.

### Příloha E Modifikace nejistoty vzorkování s použitím predikcí z teorie vzorkování

Jestliže je nejistota vzorkování odhadnuta a pokud se zjistí, že není vhodná pro daný účel, je dobré tuto úroveň nejistoty upravit. Jak dosáhnout této změny lze předpovědět pomocí teorie vzorkování (odstavec 10.2). Několik teorií předpovídá, že rozptyl vzorkování je nepřímo úměrný hmotnosti odebraného vzorku (rovnice 6). To vede k odhadu, že každou požadovanou změnu nejistoty vzorkování (z  $U_{vzorkování1}$  na  $U_{vzorkování2}$ ) můžeme vypočítat tak, že měníme hmotnost vzorku (z  $m_{s1}$  na  $m_{s2}$ ) s použitím vztahu

$$m_{s2} = (U_{vzorkování1} / U_{vzorkování2})^2 \cdot m_{s1} \quad (E1)$$

Tento přístup může být účelně demonstrován na případové studii dusičnanů v salátu v příkladu A1. Nejistota vzorkování byla prokázána jako nevhodná pro daný účel (metodou v článku 16.3) a optimální požadovaná nejistota byla vypočítána nižší o dělitel přibližně rovný 2. Rovnice E1 předpovídá, že toho by mělo být dosaženo zvýšením hmotnosti vzorku o faktor 4 (tj.  $2^2$ ). Zavedením této teorie do praxe zvýšením počtu dílčích vzorků z 10 hlávek na 40 hlávek salátu v souboru dosáhneme v tomto případě předpovídané redukce nejistoty vzorkování (tj. faktorem 1,80, což není statistický významný rozdíl od předpovídaného snížení na 2,0) [55]. Takovéto úspěšné prognózy se v praxi příliš nevyskytují. V jiném případě, stanovení vlhkosti v másle, bylo vypočteno pro předpovídané snížení  $U_{vzorkování}$  o 3,7 požadované zvýšení  $m_s$  faktorem 14. V praxi vedl tento nárůst hmotnosti vzorku k experimentálnímu zlepšení o 1,3. Neschopnost tohoto modelu předvídat změnu nejistoty vzorkování je pravděpodobně způsobena povahou heterogenity analytu v tomto konkrétním materiálu [70].

### Použitá literatura<sup>m</sup>

1. Ellison S L R, Williams A (eds) (2012) Eurachem/CITAC Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3<sup>rd</sup> edition, ISBN 978-0-948926-30-3. Available from <http://www.eurchem.org/>. [KVALIMETRIE 19 Stanovení nejistoty analytického měření, (Suchánek M, Milde D, eds.) Eurachem-ČR 2014, ISBN 978-80-86322-07-0.]
2. JCGM 100:2008 *Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Sevres, (2008). <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>. Also available as ISO/IEC CD Guide 98-3, *Evaluation of measurement data - Part 3: Guide to uncertainty in measurement (GUM)*, International Organization for Standardization, Geneva (2008). [TNI 01 4109-3.1:2011 Nejistoty měření - Část 3: Pokyn pro vyjádření nejistoty měření (GUM:1995) (Pokyn ISO/IEC 98-3).]
3. Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (1995) Eurachem Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem, 1st edition. ISBN 0-948926-08-2 [KVALIMETRIE 6 Stanovení nejistoty analytického měření (Suchánek M, ed.) Eurachem-ČR 1996, ISBN 80-901868-6-6.]
4. Analytical Methods Committee (1995) Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst*, 120, 2303–2308.
5. ISO 21748:2017 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation. International Organization for Standardization, Geneva (2017). [ČSN ISO 21748:2012 Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a pravdivosti při odhadování nejistoty měření. ÚNMZ Praha 2012.]
6. Gy P M (1979) *Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice*. Elsevier, Amsterdam, 431pp.
7. Codex (2004) General Guidelines on Sampling. CAC/GL-2004 ([http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10141/CXG\\_050e.pdf](http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10141/CXG_050e.pdf))
8. Nordtest (2007) Uncertainty from sampling. A Nordtest handbook for sampling planners and sampling quality assurance and uncertainty estimation. NT tec 604/TR604 ([www.nordicinnovation.net](http://www.nordicinnovation.net))
9. IUPAC (1990) Nomenclature for sampling in analytical chemistry (Recommendations 1990), prepared for publication by Horwitz W, *Pure and Applied Chemistry*, 62, 1193–1208.
10. Lee J C, Ramsey M H (2001) Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: an example from a contaminated land investigation. *Analyst*, 126 (10), 1784–1791.
11. Ellison, S L R, Ramsey M H, Lawrance P, Stuart B, Minguez J, Walker M J (2017) Is measurement uncertainty from sampling related to analyte concentration? *Analytical Methods*, 9, 5989-5996. DOI: 10.1039/C7AY00752C. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ay/c7ay00752c#!divAbstract>

---

<sup>m</sup> Seznam literatury byl doplněn o existující české překlady uvedené za odkazem v hranatých závorkách.

12. Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M, Sahlin E, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info).
13. Gy P M (1992) *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems*. Elsevier, Amsterdam.
14. Magnusson B, Örnemark U (eds.) Eurachem Guide: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0.  
[KVALIMETRIE 20 Vhodnost analytických metod pro daný účel (Suchánek M, Milde D, eds.) Eurachem-ČR 2015 ISBN 978-80-86322-00-1.]
15. Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. *Analyst*, 124 (11), 1701–1706.
16. Thompson M, Ramsey M H (1995) Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study. *Analyst*, 120, 261–270.
17. Ramsey M H, Geelhoed B, Damant, AP, Wood, R (2011) Improved evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of between-sampler bias using sampling proficiency testing. *Analyst*, 136 (7), 1313 – 1321.
18. Ramsey M H (1998) Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 97–104.
19. Lyn J A, Ramsey M H, Coad D S, Damant A P, Wood R, Boon K A (2007) The duplicate method of uncertainty estimation: are 8 targets enough? *Analyst* 132, 1147-1152.
20. Rostron P and Ramsey M H (2012) Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA. *Accreditation and Quality Assurance*. 17, 1, 7-14. DOI: 10.1007/s00769-011-0846-2
21. Ramsey M H and Ellison S L R (2017) Combined uncertainty factor for sampling and analysis. *Accreditation and Quality Assurance*, 22(4), 187-189 DOI 10.1007/s00769-017-1271-y
22. Lyn J A, Ramsey M H, Fussel R J, Wood R (2003) Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. *Analyst*, 128 (11), 1391 – 1398
23. Ramsey M H, Ellison S L R (2015) Uncertainty Factor: an alternative way to express measurement uncertainty in chemical measurement. *Accreditation and Quality Assurance*. 20, 2,153-155. doi:10.1007/s00769-015-1115-6
24. Ramsey M H, Argyraki A (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of the Total Environment*, 198, 243–257.
25. De Zorzi P, Belli M, Barbizzi S, Menegon S, Deluisa A (2002) A practical approach to assessment of sampling uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, 7, 182–188.
26. De Zorzi, Barbizzi S, Belli M, Barbina M, Fajgelj A, Jacimovic R, Jeran Z, Menegon S, Pati A, Petruzzelli G, Sansone U, Van der Perk M.(2008) Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 70, 745–752.

27. Kurfurst U, Desaulles A, Rehnert A, Muntau H (2004) Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use. *Accreditation and Quality Assurance*, 9, 64–75.
28. Minkkinen P (2004) Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 85–94.
29. Gy P M (1998) *Sampling for Analytical Purposes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
30. Gy P M (2004) Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. Special Issue of *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 7–70.
31. Pitard F F (1993) *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition.
32. Smith P L (2001) *A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on the Seven Sampling Errors of Pierre Gy*. ASA SIAM, USA.
33. Analytical Methods Committee (2001). Robust statistics: a method of coping with outliers. Technical Brief No.6, Royal Society of Chemistry, London.  
<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
34. Ramsey M H (1993) Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. *Applied Geochemistry*, 2, 149–153.
35. Nordtest Sampler Certification, Version 1-0, Nordic Innovation Centre (2005).
36. Thompson M, Wood R (1995) Harmonised guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 649–666.
37. Magnusson B, Naykki T, Hovind H, Krysell M (2003) *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02). Can be obtained from [www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm](http://www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm) under link Rapporter.
38. Thompson M, Coles B J, Douglas J K (2002) Quality control of sampling: proof of concept. *Analyst*, 127, 174–177.
39. Farrington D, Jervis A, Shelley S, Damant A, Wood R, Thompson M (2004) A pilot study of routine quality control of sampling by the SAD method, applied to packaged and bulk foods. *Analyst*, 129, 359–363.
40. Codex (2004) Guidelines on measurement uncertainty CAC/GL 54-2004.
41. Ellison S L R and Williams A (Eds). Eurachem/CITAC guide: Use of uncertainty information in compliance assessment. (First Edition, 2007). Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).  
[In KVALIMETRIE 15 - Použití informace o nejistotě k posuzování shody, Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků (Suchánek M, ed.) Eurachem-ČR 2008 ISBN 80-86322-03-3].
42. ISO/IEC Guide 98-4:2012(en) Uncertainty of measurement — Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment. International Organization for Standardization, Geneva (2012).  
[TNI POKYN ISO/IEC 98-4:2020 Nejistota měření - Část 4: Úloha nejistoty měření při posuzování shody ČAS Praha 2020.]



43. JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd edition.  
[TNI 01 0115:2009 Mezinárodní metrologický slovník – Základní a všeobecné pojmy a přidružené termíny (VIM) ÚNMZ Praha 2009.]
44. Bettencourt da Silva R, Williams A (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).  
[In KVALIMETRIE 21, druhá část Nastavení a používání cílové nejistoty v chemických měřeních. (Suchánek M, Milde D, eds.) Eurachem-ČR, Praha 2016, ISBN 978-80-86322-09-4.]
45. Ramsey M H, Thompson M, Hale M (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 23–36.
46. Thompson M, Fearn T (1996) What exactly is fitness for purpose in analytical measurement? *Analyst*, 121, 275–278.
47. Boon K A and Ramsey M H (2012) Judging the fitness of on-site measurements by their uncertainty, including the contribution from sampling. *Science of the Total Environment* 419, 196–207.
48. Ramsey M H and Boon K A (2012) Can *in situ* geochemical measurements be more fit-for-purpose than those made *ex situ*? *Applied Geochemistry* 27, 969-976.
49. AMC (2018) Analytical Methods Committee Technical Brief No 84. Beam sampling: taking samples at the micro-scale, *Analytical Methods*, 10, 1100-1102
50. Rostron, P, Heathcote J A, Ramsey, M H (2015) Evaluation of uncertainties in *in situ* and *ex situ* gamma measurements on land areas with low contamination levels. *Journal of Radiological Protection* 35 (2015) 391-399.
51. Commission Regulation (EC) No 563/2002 of 2 April 2002 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, *Official Journal of the European Communities*, L 86/5 to L 86/6.
52. European Directive 79/700/EEC. OJ L 207, 15.8.1979, p26.
53. Robust ANOVA programs available for balanced design (RANOVA) and both balanced and unbalanced designs (RANOVA2) from website of Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/>
54. Ramsey M H, Lyn J A, Wood R (2001) Optimised uncertainty at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose in food analysis. *Analyst*, 126, 1777–1783.
55. Lyn J A, Palestra I M, Ramsey M H, Damant A P, Wood R (2007) Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement*, 12, 67-74.
56. Argyraki A, (1997) Estimation of measurement uncertainty in the sampling of contaminated land. PhD Thesis (Imperial College) awarded by University of London.
57. Thompson M, Walsh J N A (1989) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie, Glasgow.



58. Ramsey M H, Solomon-Wisdom G O, Argyraki A (2013) Evaluation of *in situ* heterogeneity of elements in solids: implications for analytical geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 4, 379-391.
59. a Analytical Methods Committee (2002) Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables ,Technical Brief No.10, Royal Society of Chemistry, London.  
<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
60. Ramsey M H, Taylor P D, Lee J C (2002) Optimized contaminated land investigation at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (5), 809–814.
61. ISO 18400-104:2018, Soil Quality – Sampling – Part 104: Strategies, Annex C.
62. Dahinden R, Desaulles A (1994) *Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen*, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene. Liebefeld, Switzerland, p27.
63. ISO 3534-2: 2006 Statistics – Vocabulary and symbols - Part 2: Applied statistics. International Organization for Standardization, Geneva (2006).  
[ČSN ISO 3534-2:2010 (01 0216) Statistika – Slovník a značky – Část 2: Aplikovaná statistika ÚNMZ Praha 2010.]
64. AMC (2005) Analytical Methods Committee Technical Brief No 19. Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>.
65. ISO Standard 78-2: Chemistry – Layouts for Standards – Part 2: Methods of Chemical Analysis (Second Edition, 1999).
66. IUPAC (2005) Terminology in Soil Sampling (IUPAC Recommendations 2005), prepared for publication by De Zorzi P, Barbizzi S, Belli M, Ciceri G, Fajgelj A, Moore D, Sansone U, and Van der Perk M. *Pure and Applied Chemistry*, 77 (5), 827–841.
67. ISO 11074:2015 Soil Quality – Vocabulary. International Organization for Standardization, Geneva (2015).
68. ISO 7002:1986 Agricultural food products – Layout for a standard method of sampling from a lot. First edition, International Organization for Standardization, Geneva (1986).
69. Cochran, W G (1977) *Sampling Techniques*, Wiley.
70. Lyn J A, Ramsey M H, Damant A, Wood R (2005), Two stage application of the OU method: a practical assessment, *Analyst*, 130, 1271-1279.



---

# KVALIMETRIE

25

2. část

## Nejistota měření ukazatelů environmentálních matrič zahrnující nejistotu vzorkování

David Milde, Alena Nižnanská

---

## **OBSAH**

1. Úvod	112
2. Statistický model pro empirický odhad nejistoty	112
3. Dosažené výsledky nejistoty měření zahrnující nejistotu vzorkování	113
4. Použitá literatura	120

## 1. Úvod

Problematika odhadu nejistot ukazatelů environmentálních matric, kam lze zařadit surové a povrchové vody, čistírenské kaly, odpady a sedimenty zajímá řadu zkušebních laboratoří. Důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů, právních předpisů a zákazníků.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý. Nejistoty uváděné laboratoří obvykle nezahrnují nejistoty odběru vzorku a nerespektují vliv koncentrační úrovně zájmového analytu. Validační studie vhodná pro tzv. empirický přístup vyhodnocení nejistoty měření, která by zahrnovala odběr vzorků a analýzu by pro každou laboratoř znamenala značné finanční i časové náklady a zahrnovala by pouze vnitrolaboratorní experiment. Řešení odhadu reálných hodnot dosahovaných nejistot při analýze vzorků životního prostředí je náročným úkolem a metodika cíleného mezilaboratorního experimentu je efektivní cestou, jak takové odhady hodnot nejistot měření včetně vzorkování získat.

Nemalé problémy jsou i v oblasti využití nejistot ze strany správních orgánů, kdy nejistota je v mnoha případech chápána zcela nedostatečně a není využíváno reálných hodnot nejistot.

Úkoly Programu rozvoje metrologie v letech 2016-2019 [1-4] se zabývaly odhadem reálně dosahovaných nejistot měření včetně vzorkování a odhadem cílových nejistot u ukazatelů pro následující environmentální matrice:

- povrchové a surové vody (2019),
- sedimenty (2018),
- odpady (2017),
- čistírenské kaly (2016).

V tomto textu jsou ve formě tabulek shrnuty dosažené výsledky. Záměrem tohoto textu je laboratořím poskytnout informace o dosahovaných hodnotách nejistoty analýzy, nejistoty odběru a celkové nejistoty měření s vyhodnocením výsledků účastníků pomocí analýzy rozptylu a robustní analýzy rozptylu.

## 2. Statistický model pro empirický odhad nejistoty

Při řešení úkolů prezentovaných v této části Kvalimetrie 25 byl zvolen empirický přístup pro odhad nejistoty a statistické postupy uvedené v Pokynu Eurachem/CITAC (Measurement uncertainty arising from sampling z roku 2007 [1]). K návrhu zkušebních metod pro empirický odhad nejistoty je třeba mít statistický model popisující vztah mezi měřenou a pravou hodnotou koncentrace analytu. Tento model pro náhodné vlivy bere v potaz jedno

měření analytické koncentrace ( $x$ ) na jednom vzorku (směsném či jednoduchém) v rámci jednoho vzorkovaného objektu:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde  $X_{skut.}$  je skutečná hodnota koncentrace analytu, reprezentující vzorkovaný objekt (tedy ekvivalent pro hodnotu měřené veličiny). Příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{odb.}$ , zatímco celkový příspěvek chyby analýzy je vyjádřen hodnotou  $\varepsilon_{analýzy}$ .

Při použití statistických odhadů výběrového rozptylu ( $s^2$ ) byl použit model

$$s^2_{měření} = s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}$$

Standardní nejistotu ( $u$ ) lze odhadnout pomocí  $s_{měření}$ , tedy výpočtem

$$u = s_{měření} = \sqrt{s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}}$$

Pro získání rozšířené nejistoty (např. přibližně 95% úroveň spolehlivosti) je třeba tuto hodnotu vynásobit koeficientem rozšíření 2. Rozšířenou nejistotu pak spočítáme jako

$$U = 2s_{měření}$$

$U$  lze též vyjádřit relativně k uváděné hodnotě  $x$  a vyjádřit ji v procentech jako relativní rozšířenou nejistotu  $U'$ :

$$U' = 100 \frac{2s_{měření}}{x} \%$$

Relativní nejistota je zde vhodnější než ta absolutní. Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru může být vyjádřena jako

$$U_{odb.}' = 100 \frac{2s_{odb.}}{x} \%$$

Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{analýzy}' = 100 \frac{2s_{analýzy}}{x} \%$$

Detaily statistického vyhodnocení jsou uvedeny v jednotlivých Výzkumných zprávách [1-4].

### 3. Dosažené výsledky nejistoty měření zahrnující nejistotu vzorkování

Vybrané výsledky ukazatelů surové a povrchové vody, sedimentů, odpadů a čistírenského kalu získané v letech 2016–2019 při mezilaboratorních porovnáních pořádaných akreditovaným poskytovatelem zkoušení způsobilosti, CSlab spol. s r.o., uvádí tabulky I – IV. Dále je uveden stručný souhrn zjištění pro jednotlivé matrice a mezilaboratorní porovnání.

Podrobnosti provedených experimentů a výsledky některých dalších ukazatelů jsou dostupné v Závěrečných zprávách [2-5].

Obecné závěry, které se potvrdily při všech testováních, jsou tyto:

- porovnáním výsledků zpracovaných pomocí ANOVA a RANOVA se potvrdilo, že robustní metody by se měly používat, když se objevují zřetelné odlehle výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných případů.
- laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty měření, což je znevýhodňuje oproti laboratorům s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“.
- laboratoře v převážné části nemají zpracované nejistoty pro různé koncentrační úrovně analytů, nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá.
- pro provedení vzorkování je velmi důležitý plán vzorkování, který zahrnuje účel, pro jaký je vzorkování prováděno.

**Tabulka I** uvádí výsledky ukazatelů surové a povrchové vody včetně nejistoty vzorkování z roku 2019. Z provedení experimentu provedených v roce 2019 lze vyvodit následující závěr:

- reálná celková rozšířená nejistota je vyšší, než je v současné době udávána laboratořemi. Nejvyšší nejistoty nad 20 % jsou u ukazatelů BSK<sub>5</sub>, CKSK-Cr, celkový dusík, dusičnanový dusík, celkový fosfor, Fe, Mn, TOC, barva.

**Tabulka II** přináší souhrn výsledků vybraných ukazatelů sedimentů včetně nejistoty vzorkování z roku 2018. Z provedení experimentu v tomto roce lze konstatovat následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je podstatně vyšší, než je v současné době udávána laboratořemi.
- reálná celková rozšířená nejistota je vyšší i v porovnání s experimenty v roce 2012. Vyšší nejistoty v porovnání s rokem 2012 jsou u Be, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, uhlovodíků C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>. V roce 2018 se PT zúčastnilo 22 odběrových skupin, v roce 2012 jich bylo 11. Proto i robustnost výsledků je větší.
- porovnání rozdílů robustních průměru z PT a referenčního vzorku u všech kovů kromě Cd je do 10 %. Naopak u Cd laboratoře uváděly vyšší výsledky (+12,8 %), což jsou dobré výsledky v porovnání s rokem 2012, kdy největší rozdíly byly u Cd 50,3 % a Ba 29,9 %.

**Tabulka III** shrnuje výsledky vybraných ukazatelů odpadů včetně nejistoty vzorkování z roku 2017. Z vyhodnocení experimentu jsou zřejmé následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je vyšší i v porovnání obdobnými experimenty v roce 2013. Podobné nejistoty v porovnání s rokem 2013 jsou u TOC, PAU, As, Cr, Ni.
- odpad – kontaminovaná zemina, kamení byl velmi nehomogenní materiál, a proto nejistota odběru je ve většině případů větší nebo stejná než nejistota analýzy.
- porovnání rozdílů robustních průměru z PT a referenčního vzorku u As, Ni, V, Pb je do 10 %. Naopak u Cd laboratoře uváděly vyšší výsledky (+40 %).

**Tabulka IV** prezentuje vybrané výsledky ukazatelů čistírenského kalu včetně nejistoty vzorkování z roku 2016. První kolo experimentu bylo realizované ve dnech 31. 5. – 1. 6 2016 na ČOV Kroměříž. Program zkoušení způsobilosti proběhl za účasti 13 odběrových skupin. Druhé kolo se konalo 20. – 21. září 2016 na ČOV Beroun za účasti 24 odběrových skupin. Byly vyvozeny následující závěry:

- matrice čistírenský kal (upravený kal, který je používán na zemědělské půdy) je velmi homogenní materiál, a proto nejistota odběru je ve většině případů menší než nebo stejná jako nejistota analýzy.
- porovnání rozdílů robustních průměru z PT a referenčního vzorku jsou stejné u obou programů. Laboratoře u As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn vykazovaly nižší hodnoty než referenční vzorek (do -20 % pro As, Cd, Cu). Naopak u Hg laboratoře uváděly vyšší výsledky u obou programů (nad +20 %).
- nejvyšší nejistoty byly u parametrů As, Cd, Cr, Hg, Ni, celkového dusíku, Ca a K.

#### **Použité zkratky:**

ANOVA	analýza rozptylu
EOX	extrahovatelné organicky vázané halogeny
RANOVA	robustní analýza rozptylu
PAU	polyaromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
PT	zkoušení způsobilosti
TOC	celkový organický dusík
U'	relativní rozšířená nejistota



**Tabulka I:** Výsledky ukazatelů surové a povrchové vody včetně nejistoty vzorkování z roku 2019 [2]

Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	Nalezená*** koncentrace	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]	U' odběru [% rel.]	U' analýzy [% rel.]	U' celková [% rel.]	U' průměr (lab) <sup>#</sup> [% rel.]
					ANOVA			RANOVA			
<b>pH</b>	-	7,65	7,64	7,64	4,38	0,66	4,43	2,91	0,54	2,96	2,1
<b>Konduktivita</b>	mS/m	36,7	36,5	36,5	6,59	1,28	6,71	4,41	0,85	4,49	5,4
<b>BSK-5</b>	mg/l	3,5	3,4	3,4	22,75	10,27	24,96	19,79	6,44	20,82	20,0
<b>CHSK-Cr</b>	mg/l	28,8	28,8	28,8	20,67	9,72	22,84	21,44	8,04	22,90	14,7
<b>CHSK-Mn</b>	mg/l	7,91	7,99	7,97	17,48	4,68	18,09	16,66	3,62	17,04	13,1
<b>Celkový fosfor</b>	mg/l	0,29	0,29	0,29	23,41	6,51	24,30	16,45	7,10	17,92	10,3
<b>Dusičnanový N</b>	mg/l	1,2	1,25	1,3	17,64	13,59	22,21	20,45	8,29	22,06	7,7
<b>Celkový N</b>	mg/l	2,6	2,6	2,6	21,28	11,14	24,02	14,46	7,12	25,47	14,8
<b>Chloridy</b>	mg/l	29,8	29,9	29,9	15,02	4,12	15,57	17,28	2,00	17,39	10,0
<b>Sírany</b>	mg/l	35,7	36,0	35,6	17,96	8,15	19,73	15,56	3,86	16,03	10,7
<b>Ca</b>	mg/l	35,6	35,9	35,4	18,53	5,99	19,48	13,57	6,56	15,07	10,5
<b>Mg</b>	mg/l	10,2	10,2	10,2	13,09	7,81	15,24	8,20	6,52	10,47	11,7
<b>Fe</b>	mg/l	0,47	0,48	0,48	31,28	8,06	32,31	24,03	7,51	25,18	11,1
<b>Mn</b>	mg/l	0,25	0,25	0,25	22,03	13,61	25,89	24,49	11,50	27,06	11,5
<b>TOC</b>	mg/l	10,3	10,2	10,3	25,92	4,11	26,24	24,89	4,61	25,32	14,2
<b>Barva</b>	mg/l Pt	32	31	32	19,16	18,29	26,48	24,67	12,44	27,63	18,8
<b>Zákal ZFn</b>	ZFn	12,8	12,8	12,7	17,09	16,22	23,46	15,13	7,35	16,82	14,0

\* ČSN ISO 13528, Hamplův test, \*\* koncentrace vypočítána z ANOVA, \*\*\* koncentrace vypočítána z RANOVA, #výsledky z PT/S/SP/1/2019

**Tabulka II:** Vybrané výsledky ukazatelů sedimentů včetně nejistoty vzorkování z roku 2018 [3, 6]

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota Sediment Vyhl. č. 257/2009	Limitní hodnota Tab.10.1 Vyhl. č. 294/2005	Limitní hodnota Tab.10.3 Vyhl. č. 294/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	Nalezená*** koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]	U'průměr (lab)# [% rel.]
								ANOVA			RANOVA			
<b>As</b>	mg/kg suš.	30	10	30	25,9	25,8	26,06	18,31	11,39	21,56	16,70	7,93	18,48	20,5
<b>Ba</b>	mg/kg suš.	-	-	600	129	124	125	17,36	8,18	19,19	15,42	8,10	17,42	20,9
<b>Be</b>	mg/kg suš.	5	-	5	1,09	1,00	0,99	27,91	12,93	30,47	28,35	3,87	28,62	24,1
<b>Cd</b>	mg/kg suš.	1	1	2,5	0,476	0,485	0,465	27,43	20,33	34,14	18,56	18,40	26,13	21,4
<b>Co</b>	mg/kg suš.	30	-	30	8,37	7,78	7,87	24,32	7,51	25,45	22,50	7,78	23,81	21,6
<b>Cr</b>	mg/kg suš.	200	200	200	37,5	35,5	35,8	25,91	8,66	27,46	25,06	8,55	26,47	19,0
<b>Cu</b>	mg/kg suš.	100	-	100	24,34	22,94	22,94	23,06	8,11	24,45	23,29	6,99	24,32	18,0
<b>Hg</b>	mg/kg suš.	0,8	0,8	0,80	0,077	0,079	0,078	14,79	9,79	17,74	13,68	8,97	16,35	21,5
<b>Ni</b>	mg/kg suš.	80	80	80	22,2	22,2	21,2	18,45	14,54	23,49	20,50	9,76	22,70	19,9
<b>Pb</b>	mg/kg suš.	100	100	100	42,7	40,9	40,9	29,31	14,5	32,71	26,64	9,78	28,38	18,6
<b>V</b>	mg/kg suš.	180	180	180	45,6	43,2	43,01	22,13	6,94	23,20	20,67	5,81	21,47	21,3
<b>Zn</b>	mg/kg suš.	300	-	600	99	93	93	24,36	8,73	25,88	22,94	7,59	24,16	18,2
<b>Uhlovodíky C10-C40</b>	mg/kg suš.	300	300	300	93	96	97	49,96	13,95	51,87	42,91	6,23	43,36	27,1
<b>EOX (CHA1)</b>	mg/kg suš.	-	1	1	8,0	7,9	7,9	20,29	13,73	24,50	18,22	11,70	21,65	25,3
<b>EOX (CHA6)</b>		-	1	1	11,1	11,1	11,1	17,87	15,47	23,63	20,25	17,54	26,79	25,2
<b>Sušina</b>		-	-	-	42,7	42,6	42,6	27,20	3,57	27,43	22,46	3,18	22,69	-

\*ČSN ISO 13528, Hamplův test, \*\*koncentrace vypočítána z ANOVA, \*\*\*koncentrace vypočítána z RANOVA, #výsledky z PT/S/SE/1/2018

**Tabulka III:** Vybrané výsledky ukazatelů odpadů včetně nejistoty vzorkování z roku 2017 [4]

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota Tab. 10.1 a 10.3 Vyhl. č. 94/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	Nalezená*** koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
						ANOVA			RANOVA		
<b>As</b>	mg/kg suš.	10	26,1	26,9	26,3	37,06	12,20	39,02	15,45	8,98	17,87
<b>Cd</b>	mg/kg suš.	1	0,54	0,543	0,541	29,92	11,00	31,88	16,07	4,74	16,75
<b>Cr celkový</b>	mg/kg suš.	200	57,6	57,92	57,7	9,62	6,49	11,60	10,33	6,08	11,99
<b>Hg</b>	mg/kg suš.	0,8	0,101	0,116	0,106	43,17	23,46	49,13	38,83	16,51	42,19
<b>Ni</b>	mg/kg suš.	80	39,4	39,2	39,3	13,58	14,00	19,50	9,87	8,48	13,01
<b>Pb</b>	mg/kg suš.	100	92,7	96,3	96,3	34,77	9,74	36,11	13,38	6,72	14,97
<b>V</b>	mg/kg suš.	180	55,7	55,3	55,6	13,74	6,03	15,00	12,00	4,97	12,99
<b>Cu</b>	mg/kg suš.	100	45,5	45,5	45,5	14,03	13,62	19,55	12,38	12,02	17,26
<b>Zn</b>	mg/kg suš.	600	5716	5721	5726	15,27	13,23	20,20	23,48	11,68	26,22
<b>Co</b>	mg/kg suš.	30	29	25,1	29,1	18,29	13,91	22,98	16,14	12,27	20,27
<b>Ba</b>	mg/kg suš.	600	320	338	328	19,98	14,76	24,84	16,47	15,77	22,80
<b>Be</b>	mg/kg suš.	5	4,57	4,71	4,65	26,39	12,81	29,33	21,55	16,84	27,35
<b>EOX</b>	mg/kg suš.	1	42,1	39,0	42,1	29,83	24,39	38,53	25,44	23,68	34,76
<b>Suma PAU</b>	mg/kg suš.	6	3,86	4,00	3,88	37,21	19,87	42,18	17,71	12,16	21,48
<b>Suma PAU (CHA1)</b>	mg/kg suš.	6	2,33	2,34	2,33	32,21	27,76	42,52	28,86	24,50	37,86
<b>Uhlovodíky C10-C40</b>	mg/kg suš.	300	202,2	189,1	199,1	68,00	20,34	70,98	35,70	14,01	38,35
<b>Suma PCB</b>	mg/kg suš.	0,2	10,22	9,75	9,85	30,09	15,57	33,88	24,19	20,70	31,84
<b>Suma PCB (CHA1)</b>	mg/kg suš.	0,2	12,84	12,80	12,85	23,53	15,76	28,32	19,18	17,88	26,22
<b>TOC</b>	mg/kg suš.		42995	42670	42970	26,49	26,06	37,16	10,96	15,74	19,18

\*ČSN ISO 13528, Hamplův test, \*\*koncentrace vypočítána z ANOVA, \*\*\*koncentrace vypočítána z RANOVA

**Tabulka IV:** Vybrané výsledky ukazatelů čistírenského kalu včetně nejistoty vzorkování z roku 2016 [5]

Lokalita	Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	Nalezená*** koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
						ANOVA			RANOVA		
Beroun	As	mg/kg suš.	4,04	4,23	4,08	14,66	17,55	22,86	4,50	15,31	15,96
Kroměříž			5,33	4,91	5,26	4,10	11,10	11,83	4,21	11,76	12,49
Beroun	Cd	mg/kg suš.	0,91	0,92	0,92	3,35	11,87	12,33	4,01	11,10	11,80
Kroměříž			1,22	1,25	1,24	11,93	12,95	17,61	13,24	11,99	17,21
Beroun	Cr	mg/kg suš.	47	49	47	8,62	9,52	12,85	5,12	8,24	9,71
Kroměříž			47	50	48	15,16	12,30	18,54	7,72	9,39	13,30
Beroun	Cu	mg/kg	147	147	148	3,45	3,98	5,26	2,76	3,61	4,54
Kroměříž			259	257	258	6,41	7,15	9,59	7,39	6,13	9,60
Beroun	Hg	mg/kg	1,50	1,51	1,52	16,60	14,63	22,13	7,71	7,67	10,87
Kroměříž			2,82	2,90	2,85	5,52	10,34	11,72	7,18	7,54	10,43
Beroun	Ni	mg/kg	24,9	25,0	24,9	3,25	12,19	12,62	7,06	9,94	12,19
Kroměříž			32,4	32,3	32,6	16,06	6,13	17,19	7,89	5,78	9,78
Beroun	Pb	mg/kg suš.	30,1	29,9	29,9	2,91	6,88	7,47	2,70	5,13	5,80
Kroměříž			54,1	54,1	54,6	8,29	8,16	11,63	9,24	8,54	12,58
Beroun	Zn	mg/kg	719	719	721	5,32	3,84	6,56	3,22	3,70	4,91
Kroměříž			1154	1167	1168	4,74	7,33	8,73	5,2	6,90	8,64
Beroun	Ztráta žiháním	%	67,6	67,0	67,6	1,24	0,67	1,41	0,49	0,54	0,78
Kroměříž			57,1	56,8	56,8	8,87	2,23	9,15	5,58	2,11	5,97
Beroun	pH kalu	-	7,5	7,5	7,5	1,90	1,47	2,40	1,59	0,15	1,59
Kroměříž			7,8	7,9	7,8	11,18	1,21	11,25	9,26	1,39	9,36
Beroun	AOX	mg/kg	290	315	313	4,59	8,65	9,80	4,48	7,55	8,78
Kroměříž			733	714	734	10,02	13,30	16,65	8,04	10,94	13,58
Beroun	Sušina	%	16,5	16,5	16,5	3,23	2,03	3,81	2,16	1,25	2,50
Kroměříž			20,5	19,9	19,6	7,92	6,23	10,08	8,27	3,46	8,97

\*ČSN ISO 13528, Hamplův test, \*\*koncentrace vypočítána z ANOVA, \*\*\*koncentrace vypočítána z RANOVA

#### 4. Použitá literatura

1. KVALIMETRIE 15 - Použití informace o nejistotě k posuzování shody, Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků (Suchánek M, ed.) Eurachem-ČR 2008 ISBN 80-86322-03-3.
2. Nižnanská A.: Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu PRM VII/7/19. Nejistoty měření ukazatelů surové a povrchové vody včetně vzorkování, CSlab spol. s r.o., 2019.  
[Dostupné online: <https://www.unmz.cz/metrologie/rozvoj-v-metrologii/program-rozvoje-metrologie/vybrane-vystupy-z-programu-rozvoje-metrologie/metrologie-v-chemii/>]
3. Nižnanská A.: Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu PRM VII/7/18. Nejistoty měření ukazatelů sedimentů včetně vzorkování, CSlab spol. s r.o., 2018.  
[Dostupné online: <https://www.unmz.cz/metrologie/rozvoj-v-metrologii/program-rozvoje-metrologie/vybrane-vystupy-z-programu-rozvoje-metrologie/metrologie-v-chemii/>]
4. Nižnanská A.: Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu PRM VII/7/17. Nejistoty měření ukazatelů odpadu včetně vzorkování, CSlab spol. s r.o., 2017.  
[Dostupné online: <https://www.unmz.cz/metrologie/rozvoj-v-metrologii/program-rozvoje-metrologie/vybrane-vystupy-z-programu-rozvoje-metrologie/metrologie-v-chemii/>]
5. Nižnanská A.: Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu VII/7/16. Nejistoty měření ukazatelů čistírenského kalu včetně vzorkování, CSlab spol. s r.o., 2016.  
[Dostupné online: <https://www.unmz.cz/metrologie/rozvoj-v-metrologii/program-rozvoje-metrologie/vybrane-vystupy-z-programu-rozvoje-metrologie/metrologie-v-chemii/>]
6. Nižnanská A.: Nejistoty měření ukazatelů sedimentů včetně vzorkování. Metrologie **29(1)**, 15-20 (2020). ISSN 1210-3543.

## Řada příruček KVALIMETRIE

### V prodeji jsou následující tituly:

13. Odhad nejistot chemických a mikrobiologických měření. Metodická příručka. (2003).
17. Mezilaboratorní porovnání a zkoušení způsobilosti. Pomůcka k zajišťování kvality v chemických, biochemických a klinických laboratořích. (2010)
19. Stanovení nejistoty analytického měření. Pokyn Eurachem/CITAC. (4. rozšířené vydání 2014).
20. Vhodnost analytických metod pro daný účel. Pokyn Eurachem. (2. přepracované vydání 2015).
21. a) Referenční materiály v chemické analýze (2. přepracované vydání 2016).  
b) Nastavení a používání cílové nejistoty v chemických měřeních. Pokyn Eurachem/CITAC (2015).

### Ke stažení na webových stránkách [www.eurachem.cz](http://www.eurachem.cz) jsou následující tituly:

16. Statistické metody v metrologii a analytické chemii. (2009).
18. a) Názvosloví analytického měření. Úvod do 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku.  
b) Jak vyhovět požadavkům ISO 17025 na verifikaci metod. (2013).
22. Průvodce kvalitou v analytické chemii Pomůcka k akreditaci. Pokyn Eurachem/CITAC (3. vydání 2016).
23. Měření v chemii. Stručný přehled metrologie v chemii (2018).
24. a) Návaznost chemických měření. Pokyn Eurachem/CITAC (2. přepracované vydání 2019).  
b) Metodický návod pro pořádání malých mezilaboratorních porovnání (2019).

**ISBN 978-80-86322-13-1**