



Státní zdravotní ústav
Expertní skupina pro zkoušení způsobilosti
Poskytovatel zkoušení způsobilosti č. 7001 akreditovaný ČIA
podle ČSN EN ISO/IEC 17043:2010
Šrobárova 49/48, 100 00 Praha 10 – Vinohrady



Závěrečná zpráva

Program zkoušení způsobilosti laboratoří

PT#V / 6 / 2020

Odběry vzorků pitné vody

Praha, listopad 2020

Obsah

| | |
|---|----|
| Souhrnné informace o přípravě a hodnocení PT# V/6/2020..... | 2 |
| 1 Úvod | 2 |
| 2 Příprava a organizace | 2 |
| 3 Metodika hodnocení | 3 |
| 3.1 Hodnocení provedení odběru | 3 |
| 3.2 Hodnocení kvantitativních ukazatelů | 3 |
| 4 Hodnocení kola | 3 |
| 4.1 Obecně | 3 |
| 4.2 Dokumentace odběru | 4 |
| 4.3 Čištění, dezinfekce a proplach | 4 |
| 4.4 Pořadí jednotlivých činností při odběru | 5 |
| 4.5 Odběr pro chemický rozbor | 6 |
| 4.6 Odběr pro mikrobiologický rozbor | 8 |
| 4.7 Odběr pro biologický (mikroskopický) rozbor | 8 |
| 4.8 Měření teploty | 9 |
| 4.9 Stanovení volného chloru | 9 |
| 4.10 Přeprava vzorků do laboratoře | 11 |
| 4.11 Obratnost při práci | 11 |
| 4.12 Souhrnné hodnocení účasti | 11 |
| 5 Literatura | 12 |

Program zkoušení způsobilosti PT#V/6/2020 byl zaměřen na provedení odběru vzorků pitné vody v rozsahu kráceného nebo úplného rozboru podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. [1]. Návrh a realizace zkoušení způsobilosti byla prováděna podle standardního operačního postupu SOP V/2. Vzorky byly připraveny a vyhodnoceny pracovníky Expertní skupin pro zkoušení způsobilosti Státního zdravotního ústavu, což je poskytovatel zkoušení způsobilosti č. 7001 akreditovaný podle ČSN EN ISO /IEC 17043:2010.

S veškerými informacemi dodanými účastníky je zacházeno jako s důvěrnými a nejsou bez souhlasu účastníka poskytovány třetím stranám.

Zprávu vypracovali: RNDr. Dana Baudišová, Ph.D., Mgr. Petr Pumann, Ph.D., Alena Dvořáková

Zprávu schválil koordinátor programu: RNDr. Dana Baudišová, Ph.D.

Datum vydání zprávy: 9.11.2020

Souhrnné informace o přípravě a hodnocení PT# V/6/2020

| |
|---|
| Název: Odběry vzorků pitné vody |
| Označení: PT#V/6/2020 |
| Účel PT: odběry vzorků pitné vody do vlastních vzorkovnic v rozsahu kráceného nebo úplného rozboru podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. včetně stanovení volného chloru na místě odběru |
| Návrh a realizace PT: dle SOP V/2 |
| Poskytovatel: Státní zdravotní ústav, Expertní skupina pro zkoušení způsobilosti, Šrobárova 49/48, Praha 10, 100 00, tel.: + 420 267082514 |
| Vedoucí ESPT: Ing. Věra Vrbíková |
| Koordinátor: RNDr. Dana Baudišová, Ph.D. |
| Termín konání: 16. 6. 2020 |
| Místo konání: Státní zdravotní ústav, Šrobárova 49/48, Praha; budova č. 5, 1. patro |
| Počet účastníků: 9 |
| Průběh PT: každý účastník předvedl před auditorem techniku odběru pro stanovení mikrobiologických (biologických) a fyzikálně-chemických ukazatelů a stanovil volný chlor |
| Zabezpečení kvality: kontrola stability zdroje prováděním kontrolních stanovení volného chloru a měření |
| Předání výsledků: předání vyplněných odběrových protokolů přímo na místě konání |
| Způsob vyhodnocení výsledků: Odběr pitné vody podle záznamu na checklistu a odběrovém protokolu dle předem stanovených závažných nedostatků; Volný chlor za vyhovující jsou považovány hodnoty z-score ležící v intervalu $z \leq z $, vztažná hodnota - robustní průměr z výsledků účastníků. Jako vztažná odchylka byla použita robustní směrodatná odchylka z výsledků účastníků rozšířená na 8 % vztažné hodnoty (tzn. správné hodnoty leží v intervalu ± 16 % vztažné hodnoty). |
| Termín vydání zprávy: 9. 11. 2020 |

1 Úvod

Program zkoušení způsobilosti „Odběr vzorku pitné vody“ je pořádán od roku 2003. V tomto kole účastníci předváděli odběr vzorku v rozsahu kráceného nebo úplného rozboru podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. [1] ve znění pozdějších předpisů a stanovovali volný chlor. Hodnocení programu je tím pádem zaměřeno především na provedení odběru (vybavení a techniku vzorkařů, dodržení postupů daných vyhláškou apod.) a hodnocení naměřených hodnot u volného chloru.

I když má program již celkem stabilizovanou podobu, budeme vděčni za jakoukoli zpětnou vazbu například vyplněním krátkého hodnotícího dotazníku na <http://www.szu.cz/espt>. Vaše připomínky a náměty na zlepšení nám také můžete sdělit e-mailem nebo telefonicky dana.baudisova@szu.cz; tel.: 267082465).

2 Příprava a organizace

Návrh a realizace programu zkoušení způsobilosti vychází z postupu organizátora – SOP V/2. Toto kolo zkoušení způsobilosti se konalo v Praze na Státním zdravotním ústavu (v budově č. 5, 1. patře, místnost 115). Vzhledem k nouzovému stavu v souvislosti s epidemií koronaviru na jaře 2020 bylo konání tohoto kola z původního březnového termínu odloženo na červen 2020.

Celkem se tohoto programu účastnilo 9 odběrových skupin. Každý účastník předvedl před auditory (Mgr. Petr Pummann, RNDr. Dana Baudišová, Ph.D., RNDr. Šárka Bobková Ph.D.) techniku odběru pro stanovení mikrobiologických, biologických, fyzikálně-chemických a senzorických ukazatelů a stanovil na místě odběru ukazatel volný chlor. Auditóři vedli o průběhu odběru podrobný záznam, tzv. checklist. Na místě po ukončení odběru účastníci odevzdali vyplněný odběrový protokol, který společně se záznamem auditorů sloužil jako podklad pro konečné hodnocení účastníka. Kromě stanovení volného chloru na místě odběru bylo zařazeno také stanovení volného chloru v uměle připraveném vzorku.

3 Metodika hodnocení

3.1 Hodnocení provedení odběru

Předem bylo určeno, které chyby při hodnocení budou považovány za zásadní a znamenají neúspěch účastníka v patřičné části programu. Hodnocení se skládá ze dvou oddělených částí. Soupis zásadních nedostatků je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1. Soupis zásadních nedostatků při provedení odběru.

| Odběr | Zásadní nedostatek |
|--|--|
| odběr pro biologický a mikrobiologický rozbor | nesterilní vzorkovnice (MB) |
| | chybné plnění vzorkovnic |
| | výplach vzorkovnice před odběrem |
| | absence thiosíranu sodného ve vzorkovnici |
| | manipulace při odběru vedoucí ke kontaminaci vzorku (MB) |
| | neoznačené vzorkovnice |
| odběr pro chemický rozbor (základní chemický rozbor, kovy, TOL, PAU, pesticidy, senzorika) | významná neobratnost při práci |
| | neoznačené vzorkovnice |
| | nepoužití vhodné konzervace vzorků |
| | chybné plnění vzorkovnic |
| pořadí odběru | významná neobratnost při práci |
| přeprava vzorku do laboratoře | nevhodné pořadí odběru vzhledem k možné kontaminaci |
| dokumentace | přeprava vzorků bez účinného chlazení |
| | neexistence odběrového protokolu nebo jeho naprostá nevhodnost pro daný účel |

| Stanovení volného chlóru | Zásadní nedostatek |
|--------------------------|---|
| stanovení volného chlóru | významná neobratnost při práci |
| | alespoň jedno z-skóre individuálního výsledku je mimo interval <-2;2> |

3.2 Hodnocení kvantitativních ukazatelů

Hodnocení kvantitativních ukazatelů (stanovení volného chloru) bylo provedeno pomocí z-score podle vztahu:

$$z = (X - x) / \sigma$$

kde X = výsledek uvedený laboratoří, x = vztažná hodnota (přijatá referenční hodnota), σ = cílová hodnota směrodatné odchylky. Z-score je interpretováno následujícím způsobem:

| | |
|---------------|--------------|
| $ z \leq 2$ | Uspokojivé |
| $2 < z < 3$ | Sporné |
| $ z \geq 3$ | Neuspokojivé |

Vztažná hodnota a cílová směrodatná odchylka jsou vypočítány jako robustní průměr, respektive jako robustní směrodatná odchylka z výsledků zúčastněných laboratoří. Informace o výpočtu robustního průměru a robustní směrodatné odchylky lze najít např. v ČSN ISO 5725-5 [12]. Vztažná odchylka u stanovení volného chloru v umělém vzorku byla koordinátorem rozšířena kvůli jejich malému počtu, který je podle normy ČSN ISO 13528 [13] nutno při výpočtu vztažné odchylky zohlednit.

4 Hodnocení kola

4.1 Obecně

Rozsah ukazatelů a četnost jejich stanovení, výběr míst odběru apod. jsou popsány ve vyhlášce č. 252/2004 Sb. [1] (dále jen vyhláška), která prodělala v dubnu roku 2018 novelizaci (vyšla pod číslem 70/2018 Sb.), která se významnou měrou dotkla i odběrů pitné vody (upřesněno v dalších kapitolách).

V tomto programu se zaměřujeme především na správné technické provedení odběru, které vyhláška až na výjimky nespécifikuje, ale odkazuje se na metody obsažené v českých technických normách. Jako příklad jsou uvedeny tři normy ČSN ISO 5667-5 [4], EN ISO 5667-3 [3] a ČSN ISO 5667-14 [5], velmi důležitá je také ČSN EN ISO 19 458 [6], na kterou se vyhláška od roku 2018 přímo odkazuje. K zmíněným normám je možné přidat rovněž ČSN EN ISO 5667-1 [2]. Jako stěžejní normy pro provedení odběru je nutno považovat ČSN ISO 5667-5 [4], kde je podrobně popsán postup odběru pitné vody a ČSN EN ISO 19 458 [6], ve které jsou uvedena specifika pro odběr vzorků pro

mikrobiologický rozbor. Vzájemná kombinace požadavků obou norem není úplně jednoduchá, ale určitě je možná. Na toto téma zpracovalo NRC pro pitnou vodu Metodické doporučení [7].

4.2 Dokumentace odběru

Všichni účastníci měli s sebou dokumentaci k odběru vzorků (SOP, případně další dokumenty jako je plán odběru) a vyplňovali vlastní záznamy o odběru („odběrové protokoly“). Ty jsou z laboratoří obvykle připraveny tak, aby na místě odběru bylo potřeba minimum zápisu. Jedná se většinou o jednostránkové formuláře, kde se na místě vybírá z předepsaných variant a doplňují naměřené hodnoty apod. Nechybí ani údaje o předání vzorku do laboratoře. V jednom případě byl protokol přímo na místě vyplňován elektronicky.

V SOP však pouze pět účastníků (966, 992, 1002, 1180 a 1233) mělo zpracované požadavky novelizované vyhlášky č. 252/2004 Sb. z roku 2018 (č. 70/2018 Sb.). Vlastní validovaný postup odtáčení vody předložili pouze dva účastníci (992 a 1180).

Všichni účastníci měli vzorkovnice vhodně označené a kromě jednoho případu bylo z odběrových protokolů patrné, kdo prováděl odběr / stanovení na místě odběru, byť v některých případech by zodpovědnost za provedení odběru a stanovení na místě mohla být vyznačena zřetelněji.

4.3 Čištění, dezinfekce a proplach

ČSN EN ISO 19458 [6] uvádí, že „způsob odběru vody z vodovodního kohoutku se liší dle účelu vyšetření:

- stanovení jakosti vody v rozvodném potrubí – je nutné odstranit všechna připojená zařízení, dezinfikovat kohoutek, propláchnout
- zjištění jakosti vody, která je dodávána do kohoutku – je nutné odstranit všechna připojená zařízení, dezinfikovat kohoutek a propláchnout pouze minimálně (k odstranění vlivu dezinfekce)
- zjištění jakosti vody, která vytéká z kohoutku – neodstraňují se připojená zařízení, nedezinfikuje se, neproplachuje se“

V době konání akce byla již dva roky v platnosti novela vyhlášky, která se v provedení odběru pro mikrobiologický rozbor transponuje požadavek revize směrnice EU 98/83/ES. V § 7 odst. 2 pro na odběr u spotřebitele, na který je náš program přednostně zaměřen, odkazuje na ČSN EN ISO 19458 požaduje odběr provést podle bodu b).

Co znamená minimálně propláchnout, není v legislativě definováno, tak je to do značné míry závislé na rozhodnutí každé laboratoře. Doba proplachu nutná k odstranění dezinfekce se bude lišit i podle toho, jakým způsobem laboratoře dezinfikují kohoutek (složení přípravku, jeho absolutní množství aplikované na kohoutek, to jestli byl přípravek aplikován i dovnitř kohoutku). Určitě by měla být v každé laboratoři doba proplachu ověřena (nejlépe měřením organického uhlíku, který budou nechlorové dezinfekční přípravky ovlivňovat). Rozhodně však nelze tvrdit, že se jedná o proplach do konstantní teploty, který byl před novelizací vyhlášky pro odběr na kohoutu spotřebitele využíván většinou laboratoří.

Tabulka 2. Čištění, dezinfekce a proplach prováděný účastníky.

| kód | odstranění perlátoru | očištění kohoutku | odtočení vody | dezinfekce kohoutku | přípravek | doba působení | počet stříků | aplikace do kohoutku |
|------|----------------------|-------------------|---------------|---------------------|------------------|---------------|--------------|----------------------|
| 770 | ano | mechanické | T | postřik | isopropylalkohol | pár sekund | 8 | ano |
| 773 | ne | ne | 2 min | postřik | Pursept | cca 1/2 min | 3 | ne |
| 840 | ano | ne | velmi krátké* | postřik | 10% SAVO | pár sekund | 10 | ano |
| 966 | ano | mechanické | T | postřik | Desprej | cca 1/2 min | 5 | ano |
| 992 | ano | mechanické | 3 min | postřik | Desprej | cca 1/2 min | 9 malých | ano |
| 1002 | ano | ne | T | postřik | Bacoban | 2 min | 8 | částečně |
| 1051 | ano | mechanické | T | postřik | Desprej | cca 1/2 min | 10 | ano |
| 1180 | ano | ne | T | postřik | Desident | pár sekund | 7 | ano |
| 1233 | ano | ne | 2 min | postřik | Desprej | cca 1/2 min | 9 | ne |

Poznámky: T – odtočení do konstantní teploty; * oplach po dezinfekci

Většina laboratoří se i letos držela postupu a), tedy včetně proplachu, do ustáleného stavu, což kontrolovali měřením teploty (kap. 4.8). Tři účastníci měli sice aktualizovanou dokumentaci, nicméně tvrdili že podle pokynů z laboratoře mají provést odběr typu a) (tj. stanovení jakosti vody v rozvodném potrubí). Příště to bude již považováno za hrubou chybu. Pouze účastníci 773, 992 a nakonec i

1233 odtáčeli po určitou, předem určenou dobu. V prvním a třetím případě to byly 2 minuty, ve druhém 3 minuty. U účastníka 840 bylo odtočení vody po dezinfekci naopak velmi krátké.

Úprava odběrového kohoutku před samotným odběrem vzorků, jejichž souhrn je uveden v tabulce 2. Kromě účastníka 773 všichni odstranili na začátku odběru perlátor (neodstranění perlátoru je vzhledem k výše uvedeným požadavkům novelizované vyhlášky chyba). Očištění kohoutku předvedli jen někteří účastníci. Kohoutek byl však podle našeho názoru v dobrém stavu a čištění nutně nevyžadoval, takže ani účastníkům, kteří čištění neprovedli, to nelze vytýkat.

Dezinfekci kohoutku provedli všichni účastníci většinou těsně před odběrem vzorků pro mikrobiologický rozbor (kap. 4.4). Dezinfekční přípravek byl na kohoutek vždy aplikován jako postřik. Diskutabilní je doba, po kterou má dezinfekční přípravek působit. ČSN EN ISO 19458 [6] uvádí, že kohoutky, které není možné opálit, se dezinfikují ponořením na 2 – 3 minuty do kádinky s roztokem chlornanu (1 g/l), etanolu (70%) nebo isopropanolu (70%). Většina účastníků však použila k dezinfekci různé komerční přípravky (směsi různých látek), u nichž je nejkratší uvedená doba působení uváděno 30 sekund. Někteří účastníci nechali působit přípravek kratší dobu, což sice nepovažujeme za zásadní nedostatek, ale doporučujeme účastníkům čas prodloužit.

4.4 Pořadí jednotlivých činností při odběru

Pořadí, v jakém odebírat vzorky pro stanovení různých ukazatelů a provádět další činnosti související s odběrem, jsou popsány jednak v ČSN ISO 5667-5 [4], částečně také ve vyhlášce [1]. Do pořadí v jakém mají být jednotlivé vzorkovnice plněny významně zasáhla novelizace vyhlášky posunutím odběru pro mikrobiologické ukazatele blíže k začátku.

Při odběru pro úplný rozbor by se však vždy mělo začínat odběrem pro tři kovy měď, olovo a nikl. Novela vyhlášky (v poznámce 10 k tabulce B v příloze 5 - přesun v rámci vyhlášky, ale požadavek je stále stejný) určuje, že pro ukazatele **měď, olovo a nikl** by mělo být odebráno prvních 1000 ml vody bez očištění kohoutku, bez předchozího odpouštění vody nebo odběru vzorků vody na stanovení jiných ukazatelů. Tento způsob odběru se v tomto kole týkal tři účastníků provádějících úplný rozbor a pouze dva ho tentokrát předvedli. Situace je sice lepší než v předchozích kolech programu, ale pořadí není jisté že tento požadavek legislativy není velmi často v reálu opomíjen. Metodické doporučení [7] přináší návrhy, jak odběr zrealizovat tak, aby po případném nálezů některého z uvedených kovů, nemusel být proveden opakovaný odběr.

ČSN ISO 5667-5 [4] uvádí v článku 9.4, že „pořadí, v němž jsou vzorky odebírány, má být založeno na účelu odběru a na možnosti křížové kontaminace nebo jiných nepříznivých vlivů ...“. V této normě je rovněž navrženo pořadí v jakém mají být jednotlivé úkony provedeny, kde je odběr vzorků pro mikrobiologická stanovení až na konci. Účastníci k odběru vzorku pro mikrobiologickou analýzu přistupovali velmi různě (tab. 3). Jak bylo zmíněno výše měl by být odběr vzorků pro mikrobiologii posunut na začátek odběru, což však splnili pouze čtyři účastníci. Ale jak uvádíme výše, v tomto kole jsme ponechání „tradičního“ postupu s odběrem pro mikrobiologii až na konci za zásadní chybu ještě nepovažovali, nicméně v dalších kolech to již bude zohledněno.

Tabulka 3. Pořadí dílčích činností při odběru (čištění – odstranění perlátoru a případné očištění mechanických nečistot).

| Kód | Rozbor | Pořadí | | | | | | |
|------|---------|--------|---------|-------------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------|
| 770 | úplný | kovy | čištění | dezinfekce | MB/B | chemie | senzorika | chlor |
| 773 | krácený | | | chemie | senzorika a chlor | dezinfekce | MB/B | |
| 840 | úplný | | čištění | chlor | dezinfekce | MB/B | chemie | senzorika |
| 966 | krácený | | čištění | chlor | senzorika | chemie | dezinfekce | MB/B |
| 992 | úplný | kovy | čištění | dezinfekce | MB/B | chlor | senzorika + chemie | |
| 1002 | krácený | | čištění | chemie | chlor | senzorika | dezinfekce | MB/B |
| 1051 | krácený | | čištění | dezinfekce | MB/B | chlor | senzorika a chemie | |
| 1180 | krácený | | čištění | dezinfekce | MB/B | chemie | senzorika | chlor |
| 1233 | krácený | | čištění | chlor | chemie | senzorika | dezinfekce | MB/B |

Pokud se týká upřesnění pořadí odběru z článku 9.4 ČSN ISO 5667-5 [4] pro další ukazatele, bylo by možné diskutovat o odběru vzorku pro stanovení celkového organického uhlíku, který by měl předcházet čištění kohoutku (jen po proplachu). Důvody tohoto ustanovení uváděné v normě (TOC

může být „nepříznivě ovlivněn použitím tkaniny navlhčené isopropanolem“) nám připadají přehnaně úzkostlivé. Pokud je kohoutek po očištění dostatečně propláchnut nepovažujeme za pravděpodobné, že by mohl být celkový organický uhlík významně ovlivněn, stejně tak vzorek pro senzorickou analýzu, který následuje po dezinfekci. Pokud však již vzorek pro mikrobiologický rozbor bude odebrán v době, kdy bude vliv dezinfekce odstraněn (což bylo ověřeno právě pomocí stanovení TOC [7]), tak zařazování odběru pro TOC na začátek odběru není potřebné.

4.5 Odběr pro chemický rozbor

Vzorky odebírali účastníci do několika samostatných vzorkovnic, jejich počet závisel na zvoleném rozsahu (odběr pro krácený nebo úplný rozbor) a také na instrukcích analytické, případně subdodavatelské laboratoře.

Tabulka 4. Odběr a vzorkovnice pro základní chemický rozbor

| kód | vzorkovnice | objem (ml) | konzervace | vypláchnutí | přetečení 2x | bublina | označení |
|------|-------------|------------|------------|-------------|--------------|---------|----------|
| 770 | sklo | 1000 | ne | ne | ne | ne | ano |
| 773 | plast | 500 | ne | ano | ne | ne | ano |
| 840 | plast | 1000 | ne | ne | ne | ne | ano |
| 966 | plast | 500 | ne | ano | ne | ne | ano |
| 992 | sklo | 1000 a 500 | ne | ano | ne | ne | ano |
| 1002 | sklo | 1000 | ne | ano | ano | ne | ano |
| 1051 | sklo | 1000 | ne | ano | ano | ne | ano |
| 1180 | plast | 1000 | ne | ne | ne | ne | ano |
| 1233 | plast | 500 | ne | ne | ne | ne | ano |

ZCHR. Vzorky byly odebírány do plastových i skleněných vzorkovnic, účastníci volili vyplachování vzorkovnic před naplněním dle svých zavedených postupů. Pět účastníků vzorkovnice vyplachovalo. Vzorkovnice plnili všichni bez ponechání vzduchové bubliny. Normy ČSN ISO 5667 [3, 4] a metodické normy pro stanovení jednotlivých ukazatelů (např. barva, dusitany) požadují úplné naplnění vzorkovnic a ověření zda se nenachází vzduchové bubliny, čímž se má omezit interakce s plynnou fází a minimalizovat míchání vzorku během přepravy. V případě odběru vzorku pro ukazatele, kde by mohlo dojít ke změně vlivem styku s plynnou fází se doporučuje plnění vzorkovnice mírným proudem vody s přetečením vody nejméně dvojnásobným objemem, což provedly pouze dva účastníci (tedy méně než v předchozích kolech).

Kovy. Účastníci většinou odebírali vzorky pro stanovení kovů do samostatných vzorkovnic (v rámci úplného rozboru do několika vzorkovnic) s přídavkem kyseliny nebo uváděli, že okyselení provádí až v laboratoři. Dvě laboratoře však vzorky pravděpodobně nekonzervují vůbec, což je v rozporu s ČSN EN ISO 5667-3 [3]. Konzervace vzorku pro stanovení kovů okyselením je nutná z důvodu zamezení adsorpce kovu na povrch vzorkovnice. V případech, kdy vzorek je konzervován až v laboratoři, by bylo vhodné mít ověřeno, že nedochází ke ztrátám nebo jsou zanedbatelné. Materiál vzorkovnic byl v souladu s ČSN EN ISO 5667-3 vždy většinou plast, ve třech případech však sklo, což je opět v rozporu s uvedenou normou. Vzorky pro stanovení rtuti byly odebrány do skleněné vzorkovnice (norma to umožňuje).

Tabulka 5. Odběr vzorků pro stanovení kovů, pokud nebyly odebírány do stejné vzorkovnice se ZCHR.

| kód | analyt | vzorkovnice | objem (ml) | konzervace | vypláchnutí | bublina | označení |
|------|------------------|-------------|------------|------------|-------------|----------|----------|
| 770 | Cu, Pb, Ni | plast | 100 | ne | ne | ne (+/-) | ano |
| | Fe a Mn (v ZCHR) | sklo | 1000 | ne | ne | ne | ano |
| 840 | kovy | sklo | 100 | laboratoř | ne | ne | ano |
| 966 | kovy | plast | 100 | laboratoř | ano | ne | ano |
| 992 | kovy (Fe) | plast | 1000 | laboratoř | ano | ne | ano |
| | Cu, Pb, Ni | plast | 1000 | ano | ne | ne | ano |
| | rtuť | sklo | 100 | laboratoř | ano | ne | ano |
| | ICP-MS | plast | 100 | laboratoř | ano | ne | ano |
| 1002 | kovy | plast | 100 | laboratoř | ano | ano | ano |
| 1051 | kovy | sklo | 500 | ano | ne | ano | ano |
| 1180 | kovy (Fe a Mn) | plast | 250 | ano | ne | ano | ano |
| | Al | plast | 100 | ne | ne | ano | ano |
| 1233 | Kovy | plast | 100 | laboratoř | ne | ne | ano |

ChSK_{Mn} a TOC. Pět účastníků odebíralo vzorky pro stanovení ChSK_{Mn} a TOC) do samostatné vzorkovnice, přičemž tři z nich měli ve vzorkovnici předem nadávkované konzervační činidlo (tab. 6).

Tabulka 6. Odběr vzorků pro ChSK_{Mn} a TOC

| kód | analyt | vzorkovnice | objem (ml) | konzervace | vypláchnutí | bublina | označení |
|------|-----------|-------------|------------|------------|-------------|---------|----------|
| 770 | CHSK-TOC | plast | 200 | ne | ne | ne | ano |
| 840 | CHSK-TOC | sklo | 250 | ano | ne | ne | ano |
| 966 | TOC | sklo | 150 | ne | ano | ne | ano |
| 992 | CHSK -TOC | sklo | 100 | ne | ano | ne | ano |
| 1051 | CHSK-TOC | sklo | 500 | ano | ne | ano | ano |
| 1180 | CHSK | sklo | 250 | ano | ne | ano | ano |

Senzorika. Pět účastníků provádělo senzorické zkoušení na místě (tab. 7), z toho jeden účastník (773) provedl velmi orientační testování (stanovení pachu v kádince), což je v rozporu s ČSN 75 7340. Vzhledem k tomu, že se tato laboratoř zároveň účastnila i zkoušení na místě v rámci PT#V/2/2020, nepovažovali jsme to za zásadní nedostatek. U dalších účastníků jsme v provedení ani použitých pomůckách jsme nezjistili závažnější nedostatky. Pět účastníků (z toho účastník č. 1180 včetně stanovení barvy a zákalu) odebírali vzorky do samostatných vzorkovnic pro stanovení v laboratoři, vždy správně bez ponechání bubliny. Diskutabilní je objem vzorku u účastníků 770 a 1002 (250 ml) (tab. 8), který je nižší, než požaduje norma ČSN 75 7340 [11]. Tři účastníci ((840, 966 a 1051) již měli v dokumentaci začleněnou novou normu ČSN 757340 [11], další tři účastníci nikdy nedělají senzorické stanovení na místě, proto se k tomu ani nechystají (992, 1180, 1233).

Tabulka 7. Odběr vzorků a provedení senzorického zkoušení na místě

| kód | vzorkovnice pro pach | vypláchnutí | naplnění | porovnávací voda | zkoušení chuti na místě | pach (výsledek) | chuť (výsledek) |
|------|----------------------------|-------------|----------|------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| 773 | sklo, kádinka, 100 ml | ano | | ano, nepoužili | ne | příjemný | |
| 840 | sklo, široké hrdlo, 250 ml | ano | cca 1/2 | ano | ano | příjemný | příjemná |
| 966 | sklo, široké hrdlo, 500 ml | ano | cca 1/3 | ano | ne | příjemný | |
| 1002 | sklo, široké hrdlo, 500 ml | ano | cca 1/3 | ano, nepoužili | ano | příjemný | příjemná |
| 1233 | sklo, široké hrdlo, 500 ml | ano | více 1/2 | ano, nepoužili | ano | příjemný | příjemná |

Tabulka 8. Odběr vzorků pro senzorické zkoušení v laboratoři

| Kód | vzorkovnice | objem (ml) | konzervace | vypláchnutí | bublina | označení |
|------|-------------|------------|------------|-------------|---------|----------|
| 770 | sklo | 250 | ne | ne | ne | ano |
| 992 | sklo | 1000 | ne | ano | ne | ano |
| 1002 | sklo | 250 | ne | ano | ne | ano |
| 1051 | sklo | 500 | ne | ano | ne | ano |
| 1180 | sklo | 500 | ne | ne | ne | ano |

Tabulka 9. Odběr pro další chemické ukazatele v rámci úplného rozboru

| kód | Analyt | Thiosíran | vzorkovnice | objem (ml) | konzervace | vypláchnutí | bublina | označení |
|-----|--|-----------|-------------|------------|------------|-------------|---------|----------|
| 770 | TOL | ano | sklo | 2*60 | ano | ne | ne | ano |
| | Pesticidy | ano | sklo | 60 | ano | ne | ne | ano |
| | akrylamid, epichlorhydrin | | sklo | 1000 | ne | ne | ne | ano |
| | Kyanidy bromičnany, Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ | | plast | 100 | ano | ne | ne | ano |
| 840 | PAU | ano | sklo | 1000 | ano | ne | ne | ano |
| | TOL | ano | sklo | 250 | ano | ne | ne | ano |
| | Pesticidy | ano | sklo | 1000 | ano | ne | ne | ano |
| | Kyanidy | | plast | 150 | ano | ne | ne | ano |
| | AMPA, glyfosát | | plast | 100 | ano | ne | ne | ano |
| | Triaziny | | plast | 200 | ano | ne | ne | ano |
| 992 | PAU+OCP | ano | sklo | 2000 | ano | ne | ne | ano |
| | TOL a vinylchlorid | na místě | sklo | 40 | ano | ano | ne | ano |
| | pesticidy (triaziny) | ano | sklo | 1000 | laboratoř | ne | ne | ano |
| | Kyanidy | | plast | 500 | ano | ne | ne | ano |
| | IC (bromičnany) | | sklo | 100 | ne | ano | ne | ano |
| | AMPA, glyfosát metabolity pesticidů | ano | plast | 250 | ano | ne | ano | ano |

PAU a pesticidní látky. Vzorky pro tato stanovení odebírali účastníci do samostatných skleněných vzorkovnic. Norma ČSN 75 7554 [10] vyplachování nedoporučuje, což všichni účastníci dodrželi, pouze účastník č. 992 vyplachoval vzorek pro stanovení metabolitů pesticidů. Vzorkovnice byly většinou plněny bez ponechání vzduchové bubliny. Podle ČSN EN ISO 5667-3 [3] by v případě, že je voda chlorována, měl být do vzorkovnice přidáván thiosíran sodný.

TOL. Všechny tři laboratoře odebírající vzorky v rámci úplného rozboru plnili vzorkovnice bez ponechání vzduchové bubliny. Jeden s vyplachováním vzorkovnice, zbývající dva bez něj. Podle ČSN EN ISO 5667-3 [3] by v případě, že je voda chlorována, měl být do vzorkovnice přidán thiosíran sodný, což provedli všichni účastníci.

Další látky. Do samostatných vzorkovnic byly v rámci úplného rozboru odebírány i vzorky pro kyanidy, bromičnany, chloridy, fosforečnany a vinylchlorid.

4.6 Odběr pro mikrobiologický rozbor

Desinfekci kohoutku bezprostředně před odběrem pro mikrobiologický rozbor provedli všichni účastníci, ale zařazení tohoto procesu se u jednotlivých účastníků lišilo (kap. 4.4). Odběr se provádí do sterilní vzorkovnice (skleněné nebo plastové), obvykle se dává přednost sklu pro možnost jeho opětovného použití. V tomto kole měla skleněné vzorkovnice většina účastníků. Uzávěry mohou být skleněné nebo plastové pro skleněné vzorkovnice, pro plastové vzorkovnice ve formě zamačkávacích „víček“. Pro oba druhy vzorkovnic se mohou používat plastová či kovová víčka se závitem [6]. Pokud je voda chlorována (což byl i případ vody odebírané v rámci tohoto kola zkoušení způsobilosti) musí vzorkovnice obsahovat činidlo k neutralizaci chloru (na každých 100 ml vzorku se přidává 0,1 ml 1,8 % pentahydrátu thiosíranu sodného) – přidáváno před sterilizací.

Během plnění vzorkovnice nesmí přijít část zátky, která je uvnitř vzorkovnice, s ničím do kontaktu. Při odběru vzorku je nutné ponechat ve vzorkovnici malý nezaplňný prostor, aby bylo možno před započítáním analýzy vzorek řádně protřepat. Po naplnění se vzorkovnice mají ihned neprodyšně uzavřít (až do otevření v laboratoři) a otvory se zátkou mají být kryty k ochraně před kontaminací, např. hliníkovou fólií.

Účastníci použili sterilní vzorkovnice (skleněné či plastové) s předem přidaným dechloračním činidlem, které také správně plnili, tj. s ponecháním vzduchové bubliny a bez vyplachování (tab. 10). Desinfekci rukou předvedli dva účastníci (966 a 1051). Desinfekce rukou před odběrem vod z kohoutku není ve většině případů nutná (pouze když hrozí kontaminace vzorku, či infekce vzorkaře), nicméně je dobré, aby byli účastníci na tuto eventualitu v terénu připraveni.

Tabulka 10. Odběr vzorků pro mikrobiologický rozbor

| kód | vzorkovnice | sterilní vzorkovnice | dechlorace předem | vypláchnutí vzorkovnice | ponechání bubliny | sterilní zacházení | označená vzorkovnice |
|------|-------------|----------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|
| 770 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 773 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 840 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 966 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 992 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 1002 | plastová | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 1051 | plastová | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 1180 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |
| 1233 | skleněná | ano | ano | ne | ano | ano | ano |

4.7 Odběr pro biologický (mikroskopický) rozbor

Odběr vzorků pro stanovení mikroskopického obrazu je vyžadován v rámci kráceného rozboru pouze pokud je zdrojem povrchová voda, případně je možnost ovlivnění podzemní vody vodou povrchovou. Odběr se řídí pravidly uvedenými v obecných odběrových normách a je upřesněn v ČSN 75 7712 [9]. Podle této normy mají být vzorkovnice plněny do 4/5 objemu a přepravovány a uchovávány ve tmě při teplotě 1 – 5 °C. Pokud je voda chlorována (což byl i případ vody odebírané v rámci tohoto kola) musí vzorkovnice obsahovat činidlo k neutralizaci chloru (na každých 100 ml vzorku se přidává 0,1 ml 1,8 % pentahydrátu thiosíranu sodného). Odběr do samostatných vzorkovnic předvedli pouze 2 účastníci (viz tab. 11), společný odběr do vzorkovnice pro mikrobiologický rozbor (tab. 11) provedli též dva účastníci (840, 992). Pro mikroskopický rozbor je vhodnější provádět odběr do vzorkovnice bez zábrusu, protože v některých případech může docházet k rušení analýzy (drobné částice ze zábrusu mohou ztížit např. vyšetření abiosestonu).

Tabulka 11. Odběr vzorků pro biologický (mikroskopický) rozbor

| kód | rozbor | společná pro MB | vzorkovnice | vypláchnutí vzorkovnice | dechlorace předem | ponechání bubliny | označená vzorkovnice |
|------|---------|-----------------|-------------|-------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 770 | úplný | ne | plastová | ne | ano | ano | ano |
| 840 | úplný | ano | skleněná | ne | ano | ano | ano |
| 992 | úplný | ano | skleněná | ne | ano | ano | ano |
| 1180 | krácený | ne | plastová | ne | ano | ano | ano |

4.8 Měření teploty

Měření teploty provedlo všech 9 účastníků. Všichni použili digitální teploměry s přesností na 0,1 °C. Většina účastníků měřila teplotu v proudu vody, dva účastníci v nádobě s protékající vodou (tab. 12). Stanovení teploty předepisuje norma ČSN 757342 [8]

Tabulka 12. Měření teploty účastníky

| kód | Teploměr | dělení (°C) | naměřená teplota (°C) | způsob měření |
|------|-----------|-------------|-----------------------|------------------------------|
| 770 | digitální | 0,1 | 14,1 | nádoba v proudu |
| 773 | digitální | 0,1 | 14,8 | nádoba mimo, nevytemperovaná |
| 840 | digitální | 0,1 | 14,3 | do proudu |
| 966 | digitální | 0,1 | 13,9 | do proudu |
| 992 | digitální | 0,1 | 14,4 | do proudu |
| 1002 | digitální | 0,1 | 14,9 | do proudu, dovnitř kohoutku |
| 1051 | digitální | 0,1 | 16,7 | nádoba mimo proud |
| 1180 | digitální | 0,1 | 14,7 | do proudu |
| 1233 | digitální | 0,1 | 13,7 | nádoba v proudu |

4.9 Stanovení volného chloru

Stanovení volného chloru bylo prováděno jak v rámci předváděného odběru tak v uměle připraveném vzorku. K měření volného chloru byly nejčastěji používány přístroje Hach. Všichni účastníci dodrželi čas měření do jedné minuty po přidání činidla (tab. 13).

Pro kontrolu stability vody ve vodovodní síti laboratoř SZÚ prováděla průběžně kontrolu koncentrace volného chloru ze stejného odběrového místa (tj. kohoutku v laboratoři 115) jako účastníci (obr. 1). Ve výsledcích nebyla jako v některých předchozích kolech patrná závislost na době odběru a výsledky účastníků nekolísaly natolik, aby je nebylo možné smysluplně vyhodnotit pomocí z-score (obr. 2). Vztažná hodnota a cílová směrodatná odchylka pro ukazatele volný chlor ve vzorku z vodovodu byly určeny jako robustní průměr a robustní směrodatná odchylka ze souboru výsledků účastníků. Vztažná odchylka byla následně rozšířena na % vztažné hodnoty (tzn. že interval pro vyhovující výsledky byl ± 68 % vztažné hodnoty).

Koncentrace volného chloru měřené laboratoří SZÚ kolísaly mezi 0,08 a 0,12 mg/l, u účastníků mezi 0,10 a 0,22 mg/l.

Umělé vzorky byly připraveny 15. 6. 2020 ze zásobního roztoku sodné soli dichloroisokyanurátu (2,5 ml) obsahující 50 % volného chloru, kyseliny kyanurové (100 ml) pro stabilizaci volného chloru a 10 litrů odtočené kohoutkové pitné vody. Celkem bylo bez vzduchové bubliny naplněno 25 zábrusových vzorkovnic z tmavého skla (očíslovaných) o objemu 250 ml. Pro kontrolu stability a homogenity uměle připravených vzorků bylo analyzováno předem vybrané vzorky pracovníkem laboratoře SZÚ (pí. Dvořáková).

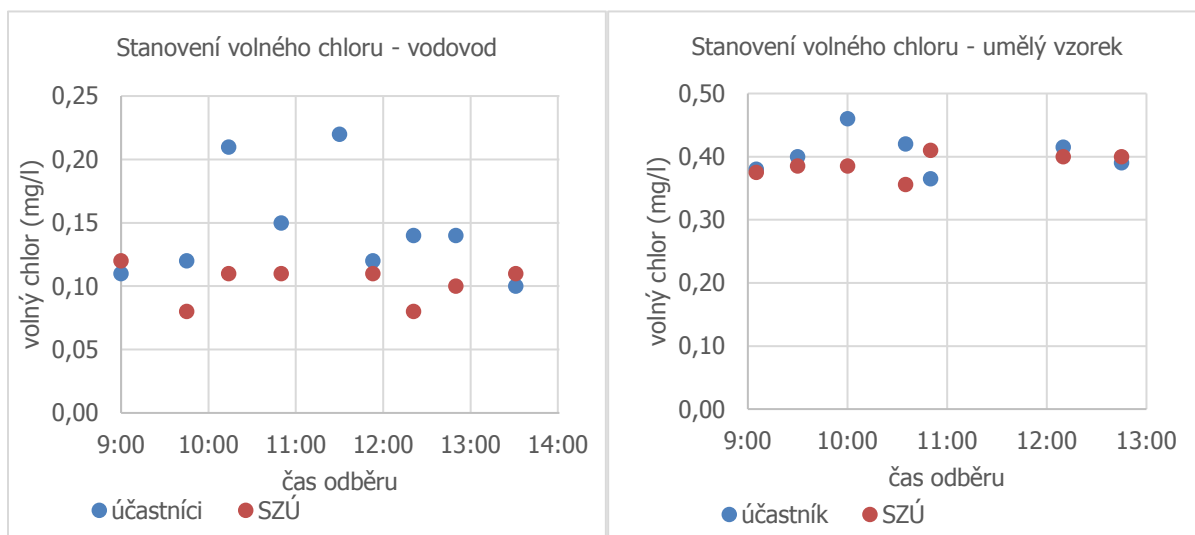
Vztažná hodnota a cílová směrodatná odchylka pro ukazatele volný chlor v uměle připraveném vzorku byly určeny jako robustní průměr a robustní směrodatná odchylka ze souboru výsledků účastníků. Vztažná odchylka byla následně rozšířena na 16 % vztažné hodnoty (tzn. že interval pro vyhovující výsledky byl ± 32 % vztažné hodnoty).

Zobrazíme-li se výsledky z vodovodu i z umělého vzorku společně (Youdenův graf na obr.5), jsou patrné vyšší výsledky v obou vzorcích u účastníka 1051. Je pravděpodobné, že odlehlý výsledek není náhodný. Je otázka, zda to není vlivem použité techniky (jako jediný používal přístroj firmy Merck, ostatní účastníci Hach). Účastník 1180 má vyšší pouze výsledek z vodovodu, takže se může jednat jak o náhodnou chybu měření, tak o výkyv v koncentraci volného chloru ve vodovodu.

Tabulka 13. Stanovení volného chloru

| kód | přístroj | odpovědnost za měření | změřeno do 1 minuty | vodovod | | umělý vzorek* | |
|------|----------|-----------------------|---------------------|---------|------|---------------|-------|
| | | | | čas | mg/l | čas | mg/l |
| 770 | Hach | ano | ano | 12:50 | 0,14 | 12:10 | 0,415 |
| 773 | Hach | ano | ano | 9:45 | 0,12 | 9:05 | 0,38 |
| 840 | Hach | ano | ano | 13:31 | 0,1 | 12:45 | 0,39 |
| 966 | Hach | ne | ano | 12:21 | 0,14 | neuveďeno | 0,455 |
| 992 | Hach | ano | ano | 9:00 | 0,11 | 9:30 | 0,4 |
| 1002 | Hach | jezdí sami | ano | 10:50 | 0,15 | 10:00 | 0,46 |
| 1051 | Merck | ne | ano | 11:30 | 0,22 | neuveďeno | 0,59 |
| 1180 | Hach | ano | ano | 10:14 | 0,21 | 10:35 | 0,42 |
| 1233 | Hach | ano | ano | 11:53 | 0,12 | 10:50 | 0,365 |

* průměr ze dvou měření



Obr. 1. Časový průběh koncentrací volného chloru v reálných vzorcích z vodovodu v místnosti 115 (vlevo) i v uměle připravených vzorcích (vpravo)

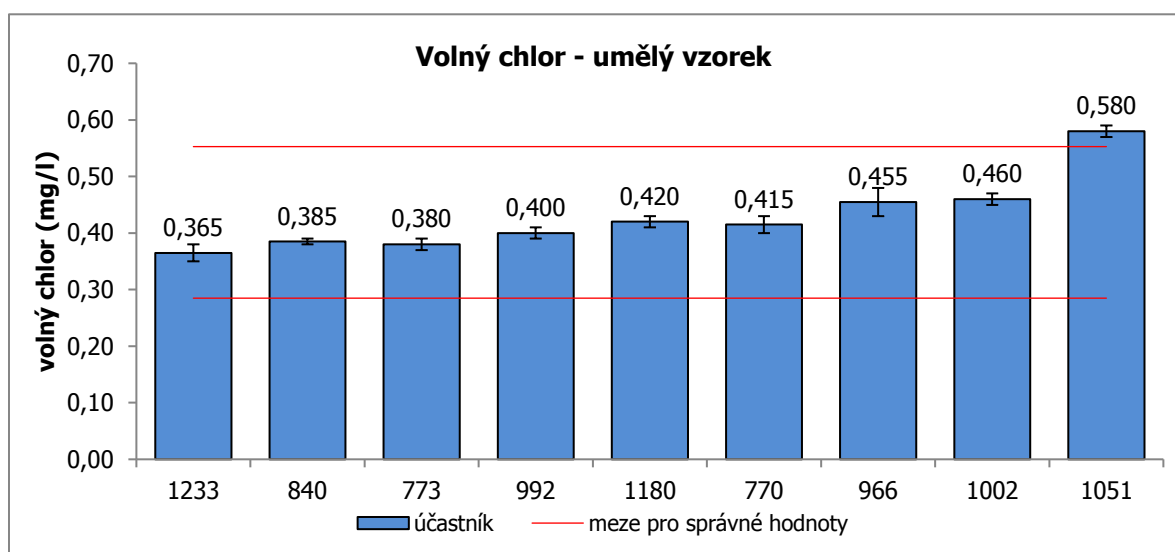
| V | lab | výsledek (mg/l) | z-score | -4 | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|------|-----------------|---------|----|----|----|----|---|---|---|---|---|
| X | 840 | 0.10 | -0.83 | | | | | | | | | |
| X | 992 | 0.11 | -0.61 | | | | | | | | | |
| X | 773 | 0.12 | -0.40 | | | | | | | | | |
| X | 1230 | 0.12 | -0.40 | | | | | | | | | |
| X | 770 | 0.14 | 0.02 | | | | | | | | | |
| X | 966 | 0.14 | 0.02 | | | | | | | | | |
| X | 1002 | 0.15 | 0.23 | | | | | | | | | |
| X | 1180 | 0.21 | 1.50 | | | | | | | | | |
| X | 1051 | 0.22 | 1.71 | | | | | | | | | |

počet laboratoří: 9
z toho vyhovuje: 9
z toho nevyhovuje: 0

vztažná hodnota: 0,139 mg/l
vztažná odchylka: ±68%
interval správných hodnot: 0,045 - 0,233 mg/l

X-vyhovuje, ? - sporné, ! - nevyhovuje

Obr. 2. Hodnocení výsledků účastníků ve vzorcích z vodovodu pomocí z-score



Obr. 3. Výsledky účastníků (včetně hodnot paralelních stanovení) v uměle připravené vzorku a meze pro správné hodnoty (vyznačené červeně).

| V | lab | výsledek (mg/l) | z-score | -4 | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|------|-----------------|---------|----|----|----|----|---|---|---|---|---|
| X | 1233 | 0,37 | -0,81 | | | | | | | | | |
| X | 773 | 0,38 | -0,58 | | | | | | | | | |
| X | 840 | 0,39 | -0,51 | | | | | | | | | |
| X | 992 | 0,40 | -0,28 | | | | | | | | | |
| X | 770 | 0,42 | -0,06 | | | | | | | | | |
| X | 1180 | 0,42 | 0,01 | | | | | | | | | |
| X | 966 | 0,46 | 0,54 | | | | | | | | | |
| X | 1002 | 0,46 | 0,61 | | | | | | | | | |
| ? | 1051 | 0,58 | 2,40 | | | | | | | | | |

počet laboratoří: 9

z toho vyhovuje: 8

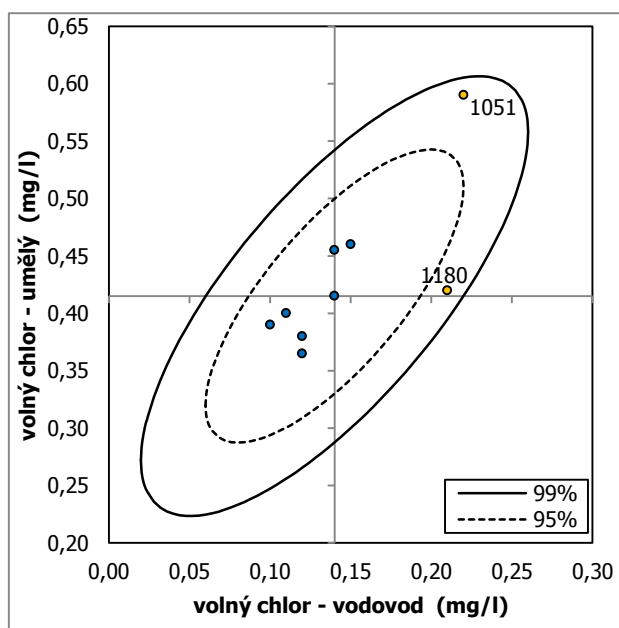
z toho nevyhovuje: 1

vztažná hodnota: 0,419 mg/l

vztažná odchylka: ±32%

interval správných hodnot: 0,285 - 0,553 mg/l

X-vyhovuje, ? - sporné, ! - nevyhovuje

Obř. 4. Hodnocení výsledků účastníků v uměle připravené vzorku pomocí z-score**Obř. 5.** Youdenův graf (pro volný chlor), na kterém jsou dobře patrné systematické chyby.

4.10 Přepřava vzorků do laboratoře

Většina účastníků ukládala vzorky do termoboxů či termotašek s účinným chlazením, dva účastníci odkazovali na účinné chlazení ve voze (966 a 1233). Data logger pro záznam teploty během transportu měla k dispozici většina účastníků. Uložení teploměru v boxu bylo ve většině případů v nádobě (případně přímo v chladícím voze), což považujeme za vhodnější ve srovnání s volně uložením, kdy může docházet k ovlivnění záznamu přímým kontaktem s namraženou vložkou.

4.11 Obratnost při práci

Při kontrolování postupu odběru jednotlivými účastníky nebyly zaznamenány žádné výraznější problémy.

4.12 Souhrnné hodnocení účasti

Souhrnné hodnocení provedení odběru a stanovení volného chloru je uvedeno v tabulce 14.

Tabulka 14: Souhrnné hodnocení účasti

| kód | odběr vzorku (úplný rozbor) | odběr vzorku (krácený rozbor) | chlor volný umělý vzorek | chlor volný vodovod |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 770 | + | X | | |
| 773 | X | + | | |
| 840 | + | X | | |
| 966 | X | + | | |
| 992 | + | X | | |
| 1002 | X | + | | |
| 1051 | X | + | | |
| 1180 | X | + | | |
| 1233 | x | + | | |
| Počet | 3 | 6 | 9 | 9 |
| Vyhověl (%) | 100 | 100 | 91 | 100 |
| Nevyhověl (%) | 0 | 0 | 9 | 0 |

| Legenda | |
|--|--|
| | vyhovuje (z-score $ z \leq 2$) |
| | nevyhovuje (z-score $2 < z \leq 3$) |
| | nevyhovuje (z-score $ z > 3$) |
| + | vyhovuje |
| - | nevyhovuje |
| X | neučast / výsledek nedodán |

5 Literatura

1. Vyhláška MZ č. 252/2004 Sb. v platném znění o hygienických požadavcích na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody ve znění posledních předpisů (70/20818 Sb.)
2. ČSN EN ISO 5667-1 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků (2007)
3. ČSN EN ISO 5667-3 Kvalita vod. Odběr vzorků. Část 3: Konzervace vzorků a manipulace s nimi (2019)
4. ČSN ISO 5667-5 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 5: Návod pro odběr vzorků pitné vody z úpraven vody a z vodovodních sítí (2008)
5. ČSN ISO 5667-14 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 14: Pokyny k zabezpečení jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi (2017)
6. ČSN EN ISO 19458 Jakost vod. Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu (2007)
7. Metodické doporučení NRC pro pitnou vodu k provedení odběru pitné vody u spotřebitele podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. ve znění vyhlášky č. 70/2018 Sb., 21. 2. 2020 <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/odbery-pitne-vody>
8. ČSN 75 7342 Jakost vod. Stanovení teploty (2013)
9. ČSN 75 7712 Jakost vod. Biologický rozbor - Stanovení biosestonu (2013)
10. ČSN 75 7554: Jakost vod – Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) – Metoda HPLC s fluorescenčním, a metoda GC s hmotnostním detektorem (1998)
11. ČSN 75 7340: Kvalita vod. Metody orientační senzorké analýzy (2019)
12. ČSN ISO 5725-5 Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření – Část 5 Alternativní metody pro stanovení shodnosti normalizované metody měření (1999).
13. ČSN ISO 13528 Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním (2017).

KONEC ZPRÁVY