



Státní zdravotní ústav
Expertní skupina pro zkoušení způsobilosti
POSKYTOVATEL ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI Č. 7001 AKREDITOVANÝ ČIA
PODLE ČSN EN ISO/IEC 17043:2010
Šrobárova 48/49, 100 00 Praha 10 – Vinohrady



Závěrečná zpráva

Program zkoušení způsobilosti laboratoří

PT # V / 6 / 2022

Odběry vzorků pitné vody

Praha, prosinec 2022

Obsah

Souhrnné informace o přípravě a hodnocení PT# V/6/2022.....	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 a senzorické stanovení na místě	6
4.6 Odběr pro mikrobiologický rozbor	7
4.7 Odběr pro biologický (mikroskopický) rozbor	8
4.8 Měření teploty	8
4.9 Stanovení volného chloru	8
4.10 Přeprava vzorků do laboratoře	10
4.11 Obratnost při práci.....	10
4.12 Systém kvality při odběru pitné vody.....	11
4.13 Souhrnné hodnocení účasti	11
5 Literatura	12

Program zkoušení způsobilosti PT#V/6 je zaměřen na provedení odběru vzorků pitné vody v rozsahu kráceného nebo úplného rozboru podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. [1]. Návrh a realizace tohoto kola zkoušení způsobilosti (PT#V/6/2022) byla prováděna podle standardního operačního postupu SOP V/7. Vzorky byly připraveny a vyhodnoceny pracovníky Expertní skupiny 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., RNDr. Šárka Bobková, Ph.D., Mgr. Petr Pumann, Alena Dvořáková

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

Datum vydání zprávy: 10. 12. 2022

Souhrnné informace o přípravě a hodnocení PT# V/6/2022

Název: Odběry vzorků pitné vody
Označení: PT#V/6/2022
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/7
Poskytovatel: Státní zdravotní ústav, Expertní skupina pro zkoušení způsobilosti, Šrobárova 49/48, Praha 10, 100 00, internet: http://www.szu.cz/pzz-voda
Vedoucí ESPT: Ing. Věra Vrbíková
Koordinátor: RNDr. Dana Baudišová, Ph.D., tel. 267082575, e-mail: dana.baudisova@szu.cz
Termín konání: 11. 10. 2022
Místo konání: Státní zdravotní ústav, Šrobárova 49/48, Praha; budova č. 5, 1. patro
Počet účastníků (odběrových skupin): 8
Průběh PT: každý účastník předvedl před auditorem techniku odběru pro stanovení mikrobiologických (biologických), chemických a fyzikálně-chemických ukazatelů a stanovil volný chlor
Zabezpečení kvality: měření volného chloru pro kontrolu proměnlivosti koncentrací ve vodě z vodovodu v čase a homogenity a stability uměle připravených vzorků
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; souhrn je uveden v této zprávě. Volný chlor: za vyhovující jsou považovány hodnoty z-score ležící v intervalu $z \leq 2 $, vztažná hodnota - robustní průměr z výsledků účastníků. Jako vztažná odchylka byla použita robustní směrodatná odchylka z výsledků účastníků, rozšířená na 8,5 % vztažné hodnoty (tzn. správné hodnoty leží v intervalu ± 17 % vztažné hodnoty) u uměle připraveného vzorku. U reálného vzorku z vodovodu, kde byly hodnoty volného chloru velmi nízké, nešlo výsledky smysluplně vyhodnotit. Nejednalo se však o chyby měření účastníků.
Termín vydání zprávy: 10. 12. 2022

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 je tedy 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.: 267082575).

2 Příprava a organizace

Návrh a realizace programu zkoušení způsobilosti vychází z postupu organizátora – SOP V/7. Toto kolo zkoušení způsobilosti se konalo v Praze na Státním zdravotním ústavu (v budově č. 5, 1. patře, místnost 115). Celkem se tohoto programu účastnilo 8 odběrových skupin. Každý účastník předvedl před auditory (RNDr. Dana Baudišová, Ph.D., RNDr. Šárka Bobková, Ph.D., Mgr. Petr Pummann) techniku odběru pro stanovení mikrobiologických, biologických, chemických, 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 a stanovení volného chloru.

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, přítomnost vzduchových bublin ve vzorkovnicích pro stanovení TOL
pořadí odběru	významná neobratnost při práci
	nevhodné pořadí odběru a způsob odtáčení vzorku vzhledem k možné kontaminaci a požadavkům nové legislativy – odběr vzorku „u spotřebitele“
přeprava vzorku do laboratoře	nevhodné pořadí odběru a způsob odtáčení vzorku vzhledem k možné kontaminaci a požadavkům nové legislativy – odběr vzorku „u spotřebitele“
dokumentace	přeprava vzorků bez účinného chlazení
	neexistence odběrového protokolu nebo jeho naprostá nevhodnost pro daný účel
Stanovení volného chloru	Zásadní nedostatek
stanovení volného chloru	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 jednotlivých parametrů robustní statistiky 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). Ta prodělala již 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 nespecifikuje, 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].

Kromě správného technického odběru byl kladen důraz na splnění požadavků novelizované vyhlášky č. 252/2004 Sb. z roku 2018 (č. 70/2018 Sb.), včetně provedení odběru podle typu b) – u spotřebitele (předem avizováno). Odchytky v této oblasti byly hodnoceny jako zásadní nedostatky.

4.2 Dokumentace odběru

Všichni účastníci měli s sebou dokumentaci k odběru vzorků (SOP, a další dokumenty jako je např. plán odběru) a vyplňovali vlastní záznamy o odběru („odběrové protokoly“). Záznamy o odběru 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. Ve dvou případech byl protokol přímo na místě vyplňován elektronicky.

V předložených SOP oproti minulým letům měla již převážná většina účastníků zpracované požadavky novelizované vyhlášky č. 252/2004 Sb. z roku 2018 (č. 70/2018 Sb.). Požadavky novelizované vyhlášky při vlastním odběru nesplnili dva účastníci (773, 1234).

Vlastní validovaný postup odtáčení vody předložili dva účastníci (992 a 1155), další účastník (1405) přímo odkazoval na výše uvedené Metodické doporučení [7].

Všichni účastníci měli vzorkovnice vhodně označené a z odběrových protokolů bylo víceméně patrné (kromě účastníka 1405), kdo prováděl odběr / stanovení na místě odběru, byť v některých případech by zodpovědnost za provedení odběru a stanovení na místě mohla být vyznačena zřetelněji (někdy na to nejsou uzpůsobeny odběrové protokoly, protože vzorkaři jezdí jednotlivě).

4.3 Čištění, dezinfekce a proplach

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

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

V době konání akce byla již čtyři roky v platnosti novela vyhlášky, která 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 normu ČSN EN ISO 19458 a 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 obsahovat). 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	1 min	postřik	Chlornan sodný	1-2 min	2-3	ne
773	ano	mechanické	3 + 2 min	postřik	Purcept A Xpress	pár sekund	5-6	ne
992	ano	netřeba	3 min	postřik	Desprej	cca 1/2 min	4	ano
1155	ano	mechanické	1 min	postřik	Desprej	cca 1/2 min	6	ano
1183	ano	ne	1 min	postřik	Etanol	pár sekund	3	ne
1234	ano	ne	1 a 2 min	postřik	Cavicide	> 1/2 min	7	ano
1235	ano	ne	2	postřik	Cavicide	> 1/2 min	9	ano
1405	ano	ne	cca 1 min	postřik	Desprej	> 1/2 min	9	ano

Většina laboratoří se letos již držela postupu b), tedy časově definovaného (krátkého) proplachu po dezinfekci odtáčeli po určité, předem určenou dobu (1 – 3 minuty).

Úprava odběrového kohoutku před samotným odběrem vzorků je uvedena v tabulce 2. Všichni účastníci odstranili na začátku odběru perlátor (neodstranění perlátoru je vzhledem k výše uvedeným požadavkům novelizované vyhlášky zásadní 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. Účastník 992 přímo hlásil, že kdyby bylo třeba kohoutek očistit, tak by to provedli.

Dezinfekci kohoutku provedli všichni účastníci většinou těsně před odběrem vzorků pro mikrobiologický rozbor, (kap. 4.6.) jeden účastník (773) i před odběrem vzorku na měření pH a volného chloru, tudíž dvakrát. 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 (možná kontaminace vody z vodovodních baterií). 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 čtyř účastníků provádějících úplný rozbor a pouze 3 ho tentokrát předvedli - viz tab. 3. Situace je sice o něco lepší než v předchozích kolech programu, ale pořadí není jisté, že tento požadavek legislativy nebývá často v reálu opomíjen. Metodické doporučení [7] přináší návrhy, jak odběr zrealizovat tak, aby po případném nález 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. Jak bylo zmíněno výše, měl by být odběr vzorků pro mikrobiologii posunut na začátek odběru, což splnila většina účastníků (viz tab. 3). Jak bylo dříve avizováno, je to již pro hodnocení úspěšnosti u účastníků zohledněno.

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

Kód	Rozbor	Pořadí						
770	úplný	kovy	čištění	desinfekce	MB/B	senzorika	chemie	chlór
773	krácený		čištění	desinfekce	pH, chlór	desinfekce*	MB/B	chemie
992	úplný	kovy	(čištění)	desinfekce	MB/B	chlór	chemie a sensorika	
1155	krácený		čištění	desinfekce	MB/B	chemie	sensorika	chlór
1183	krácený			desinfekce	MB/B	senzorika	chemie	chlór
1234	úplný			desinfekce	chemie	senzorika	MB/B	chlór
1235	krácený			desinfekce	MB/B	chemie	sensorika	chlór
1405	úplný	kovy		desinfekce	MB/B	chlór	chemie a sensorika	

*kohoutek znovu desinfikován a odtočen, tudíž celkově došlo k odtočení minimálně 5 litrů vody.

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 sensorickou 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 a sensorické stanovení na místě

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. Proto se v následujícím výčtu zaměřujeme na nejdůležitější požadavky, které je třeba splnit, aby mohly být v laboratořích změřeny relevantní výsledky. Za zmínku ovšem stojí, že jedna vzorkovací skupina měla instrukce co a jak a do které vzorkovnice odebrat, ale u dvou vzorkovnic netušili, na jaká stanovení to je. To sice přímo nebrání vlastní kvalitě odběru, je však žádoucí, aby vzorkaři věděli, co a hlavně proč se vzorkuje.

ZCHR. Vzorky byly odebírány do plastových i skleněných vzorkovnic (v poměru 6:2). Účastníci volili vyplachování vzorkovnic před naplněním dle svých zavedených postupů. Tři účastníci (992, 115 a 1183) vzorkovnice vyplachovali. 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. O plnění vzorkovnic bez bubliny se snažili všichni účastníci, ve dvou případech (především když nebyla používána zábrusová vzorkovnice, byla bublina zanedbatelná, vznikající při uzavírání vzorkovnice). Jedná se tedy většinou o naplnění vzorkovnice „do plna“. V případě odběru vzorku pro ukazatele, kde by mohlo dojít ke změně vlivem styku s plynnou fází (např. pH) se doporučuje plnění vzorkovnice mírným proudem vody s přetečením vody nejméně dvojnásobným objemem, což provedl pouze jeden (1155) - tedy velmi malý počet.

Kovy. Účastníci většinou odebírali vzorky pro stanovení kovů do samostatných vzorkovnic (v rámci úplného rozboru dokonce několika vzorkovnic) s přídavkem kyseliny nebo uváděli, že okyselení provádí až v laboratoři. Žádný z účastníků netvrdil, že vzorky nekonzervuje vůbec, což by bylo v rozporu s ČSN EN ISO 5667-3 [3]. Jeden z účastníků že se vzorek konzervuje v laboratoři, však ponechal ve vzorkovnici jen minimální bublinu, prý se před okyselením trocha vzorku „odlije“. 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 že jsou zanedbatelné. Materiál vzorkovnic byl v souladu s ČSN EN ISO 5667-3 vždy plast, pouze ve dvou případech i sklo (ale v jednom případě se jednalo o vzorkovnici „další kovy“ v rámci úplného rozboru – jiné vzorkovnice na kovy byly plastové), což norma neumožňuje. Vzorky pro stanovení rtuti byly odebrány (3 účastníci) do skleněné vzorkovnice, což norma umožňuje.

ChSK_{Mn} a TOC. Pět účastníků odebíralo vzorky pro stanovení ChSK_{Mn} a TOC do samostatné vzorkovnice, přičemž tři (1234, 1235 a 1405) z nich měli ve vzorkovnici předem nadávkované konzervační činidlo (kyselinu).

Senzorika. V letošním roce žádný z účastníků neprováděl senzorické zkoušení na místě. Pouze sedm účastníků odebíralo vzorky pro stanovení v laboratoři (účastník 773 odebíral pouze vzorek na ZCHR a to do plastové vzorkovnice, ze které se sensorika stejně dělat nedá). Všichni ostatní odebírali vzorky do samostatných vzorkovnic, vždy správně bez ponechání bubliny – pouze ve třech případech vznikla malá bublina tím. U dvou účastníků (770 a 1155) to bylo způsobeno zátkou s dutým zábrusem, který není v tomto případě vhodný.

Tabulka 4. Odběr vzorků pro senzorické zkoušení v laboratoři

Kód	vzorkovnice	objem (ml)	konzervace	vypláchnutí	bublina	označení
770	sklo	500	ne	ne	ne (malinká)	ano
992	sklo	1000	ne	ano	ne	ano
1155	sklo	500	ne	ne	ne (malinká)	ano
1183	sklo	1000	ne	ne	ne (malinká)	ano
1234	sklo	500	ne	ne	ne	ano
1235	sklo	500	ne	ne	ne	ano
1405	sklo	500	ne	ne	ne	ano

PAU a pesticidní látky. Vzorky pro tato stanovení odebírali všichni účastníci do samostatných skleněných vzorkovnic. Norma ČSN 75 7554 [10] vyplachování nedoporučuje, což všichni účastníci dodrželi. Vzorkovnice byly většinou plněny bez ponechání vzduchové bubliny (většinou vzhledem k charakteru vzorkovnic „do plna“). Pouze účastník č. 992 vzorkovnice na stanovení AMPA + glyfosát a metabolity pesticidů (zpracováno subdodávkou, konzervace pouze mražením) plnil s bublinou, ale kromě toho tento účastník odebíral vzorek pro PAU a pesticidy bez bubliny. Účastník 1234 vzorek na PAU nekonzervoval a navíc odebral s bublinou. Účastník 1405 vzorek na stanovení pesticidů nekonzervoval thiosíranem sodným, na metabolity pesticidů však ano. Podle ČSN EN ISO 5667-3 [3] by v případě, že je voda chlorována, měl být do vzorkovnice přidáván thiosíran sodný (i když v letošním roce byla voda chlorována minimálně).

TOL. Všechny laboratoře odebírající vzorky v rámci úplného rozboru plnily vzorkovnice bez ponechání vzduchové bubliny a tentokrát se to vždy podařilo i při použití nezábrusových vzorkovnic (bylo kontrolováno). 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. Účastníci, kteří vyplachovali vzorkovnice, přidávali thiosíran sodný až na místě.

Další látky a ukazatele. Do samostatných vzorkovnic byly v rámci úplného rozboru odebírány i vzorky pro kyanidy, bromičnany, chlorečnany/chloritany, chloridy, fluoridy, fosforečnany, sírany, vinylchlorid, absorbanci a barvu. Rozdělení vzorků a použité vzorkovnice se většinou řídí požadavky laboratoří (včetně subdodavatelů), a měly by být též splněny požadavky dle ČSN EN ISO 5667-3 [3].

4.6 Odběr pro mikrobiologický rozbor

Dezinfekci 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), v současné době je již spektrum používaných vzorkovnic širší, díky větší komerční nabídce. Obvykle se dává přednost sklu pro možnost jeho opětovného použití, což letos využilo 5 účastníků (viz tab. 5). Jeden účastník (1155) použil skleněné vzorkovnice bez zábrusu. Pro vzorkovnice (skleněné či plastové) bez zábrusu se mohou používat plastová 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 (čistě teoreticky je možné thiosíran přidávat i sterilně při odběru, nicméně je vysoké riziko kontaminace). Účastník 773 uvedl, že dechloraci vzorku provádí až v laboratoři, což je nesprávně, protože volný chlor působí na mikroflóru i po celou dobu transportu vzorku (a neanalyzuje se tudíž „stav při odběru“).

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

Účastníci použili sterilní vzorkovnice (skleněné či plastové) s předem přidaným dechloračním činidlem (až na účastníka 773), které také správně plnili, tj. s ponecháním vzduchové bubliny a bez

vyplachování (tab. 5). Desinfekci rukou předvedli dva účastníci (1235 a 1405); tři účastníci (992, 1155 a 1183) měli pomůcky (rukavice nebo desinfekci na ruce s sebou a v případě potřeby to používají). Desinfekce rukou před odběrem vod z kohoutku není ve většině případů nutná (pouze když hrozí kontaminace vzorku, či infekce vzorkaře – např. při odběru vzorku vody k epidemiologickému šetření), nicméně je dobré, aby byli účastníci na tuto eventualitu v terénu připraveni.

Tabulka 5. Odběr vzorků pro mikrobiologický rozbor

kód	vzorkovnice	sterilní vzorkovnice	dechlorace předem	vypláchnutí vzorkovnice	ponechání bubliny	sterilní zacházení	označená vzorkovnice
770	skleněná, zábrus	ano	ano	ne	ano	ano	ano
773	skleněná, zábrus	ano	ne	ne	ano	ano	ano
992	skleněná, zábrus	ano	ano	ne	ano	ano	ano
1155	skleněná bez zábrusu	ano	ano	ne	ano	ano	ano
1183	skleněná, zábrus	ano	ano	ne	ano	ano	ano
1234	plastová	ano	ano	ne	ano	ano	ano
1235	plastová	ano	ano	ne	ano	ano	ano
1405	plastová	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 předvedl pouze jeden účastník (viz tab. 6), společný odběr do vzorkovnice pro mikrobiologický rozbor (tab. 6) deklaroval jeden účastník (992). Pro mikroskopický rozbor je vhodnější provádět odběr do vzorkovnice bez zábrusu, protože v některých případech mohou drobné částice ze zábrusu rušit vyšetření abiosestonu.

Tabulka 6. Odběr vzorků pro biologický (mikroskopický) rozbor

kód	rozbor	společná pro MB	vzorkovnice	vypláchnutí vzorkovnice	dechlorace předem	ponechání bubliny	označená vzorkovnice
770	úplný	ne	plastová bez zábrusu	ne	ano	ano	ano

4.8 Měření teploty

Měření teploty provedlo všech 8 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. 7). Stanovení teploty předepisuje norma ČSN 75 7342 [8].

Tabulka 7. Měření teploty účastníky

kód	teploměr	dělení (°C)	naměřená teplota (°C)	„kdy“ měřeno	způsob měření
770	digitální	0,1	18,4	na konci odběru	do proudu
773	digitální	0,1	21,6	po odtočení	nádoba mimo nevytemperovaná
992	digitální	0,1	17	po mikrobiologii	do proudu
1155	digitální	0,1	18,3	po odběru (senzorice)	do proudu
1183	digitální	0,1	19,1	po odběru	nádoba v proudu
1234	digitální	0,1	19,2	úplně na začátku	do proudu
1235	digitální	0,1	20,7	úplně na začátku	do proudu
1405	digitální	0,1	19,6	po mikrobiologii	do 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 vždy používány přístroje Hach. Většina účastníků (kromě 773) dodrželi dobu měření do jedné minuty po přidání činidla (tab. 8).

Pro kontrolu proměnlivosti koncentrací volného chloru ve vodovodní síti laboratoř SZÚ prováděla průběžně kontrolu ze stejného odběrového místa (tj. kohoutku v laboratoři 115) i ve stejnou dobu jako účastníci (obr. 1). Ve výsledcích nebyla jako v některých předchozích kolech patrná závislost na době odběru, ale výsledky účastníků kolísaly natolik, že je nebylo možné smysluplně vyhodnotit pomocí z-score. Tyto hodnoty totiž byly velmi nízké, v některých případech se pohybovaly pod mezí detekce/stanovitelnosti (v závorce uvedeny „hodnoty v protokolech účastníků, pokud se liší) a nejednalo se tak o nepřesné měření účastníků. Koncentrace volného chloru měřené laboratoří SZÚ kolísaly mezi 0,00 až 0,05 mg/l, a u účastníků mezi 0,00 a 0,06 mg/l.

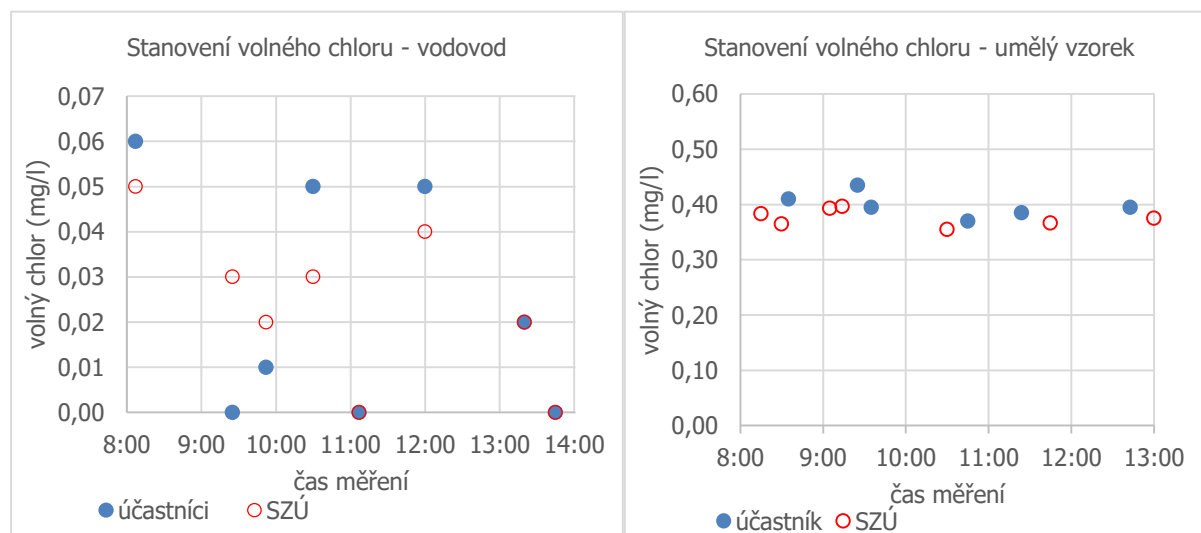
Umělé vzorky byly připraveny 10. 10. 2022 ze zásobního roztoku sodné soli dichloroisokyanurátu (2,5 ml) obsahující 50 % volného chloru, kyseliny kyanurové (100 ml) pro stabilizaci volného chloru a 10 litrů odtočené kohoutkové pitné vody. Celkem bylo bez vzduchové bubliny naplněno 25 zábrusových vzorkovnic z tmavého skla (očíslovaných) o objemu 250 ml. Pro kontrolu stability a homogenity uměle připravených vzorků byly analyzovány 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 8,5 % vztažné hodnoty (tzn. že interval pro vyhovující výsledky byl ± 17 % vztažné hodnoty). Výsledky účastníků jsou uvedeny v tabulce 8 a na obrázku 2. Na obrázku 3 je prezentováno hodnocení výsledků účastníků pomocí z-score.

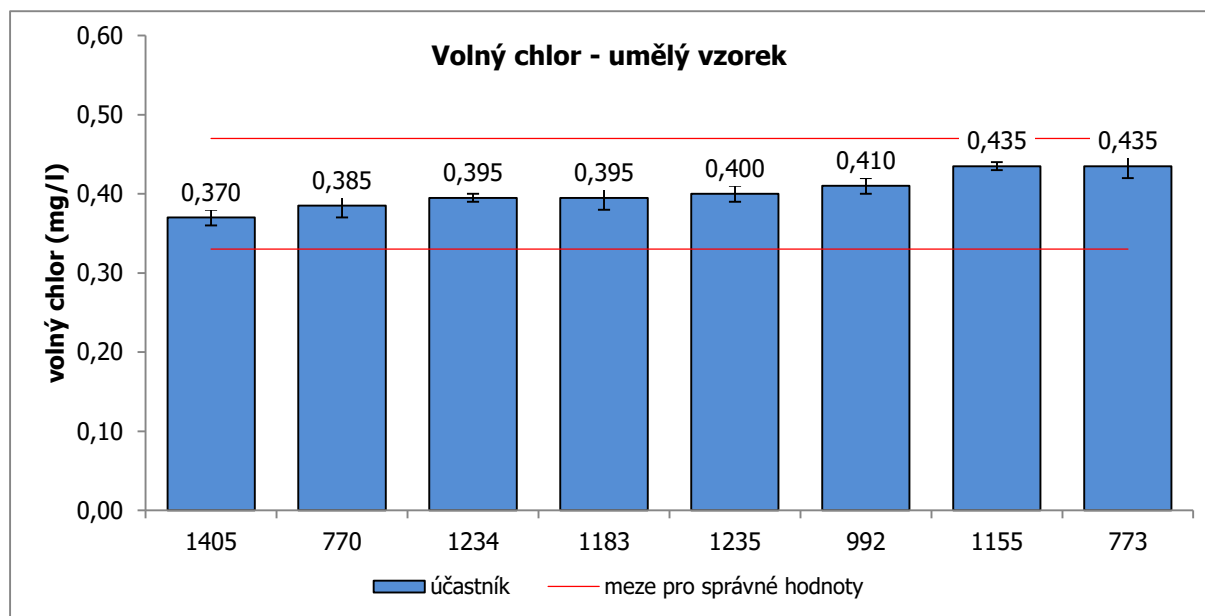
Tabulka 8. Stanovení volného chloru

kód	přístroj	odpovědnost za měření	změřeno do 1 minuty	vodovod		umělý vzorek*	
				čas	mg/l	čas	mg/l
770	Hach	ano	ano	12:00	0,05	11:24	0,385
773	Hach	ano	ne	9:52	0,01 (<0,03)	9:25	0,435
992	Hach	ano	ano	8:07	0,06	8:35	0,41
1155	Hach	ano	ano	10:30	0,05	neuveden	0,435
1183	Hach	ano	ano	9:25	0	9:35	0,395
1234	Hach	ano	ano	13:20	0,02 (<0,05)	12:43	0,395
1235	Hach	ano	ano	13:45	0 (<0,02)	neuveden	0,4
1405	Hach	ne	ano	11:07	0,02 (<0,05)	10:45	0,37

* 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). Pozn. U pátého, sedmého a osmého stanovení volného chloru z vodovodu byly hodnoty účastníka a SZÚ stejné.



Obr. 2. Výsledky účastníků (včetně hodnot paralelních stanovení) v uměle připraveném 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	1405	0.37	-0.91									
X	770	0.39	-0.47									
X	1234	0.40	-0.18									
X	1183	0.40	-0.18									
X	1235	0.40	-0.03									
X	992	0.41	0.26									
X	1155	0.44	1.00									
X	773	0.44	1.00									

počet laboratoří: 8

z toho vyhovuje: 8

z toho nevyhovuje: 0

vztažná hodnota: 0,401 mg/l

vztažná odchylka: ±17%

interval správných hodnot: 0,333 - 0,469 mg/l

nejistota vztažné hodnoty: 0,01 mg/l

X-vyhovuje, ? - sporné, ! - nevyhovuje

Obr. 3. Hodnocení výsledků účastníků – stanovení volného chloru v uměle připravené vzorku pomocí z-score

4.10 Přeprava vzorků do laboratoře

Všichni účastníci ukládali vzorky do termoboxů či termotašek s účinným chlazením, většina účastníků však měla namražené vložky nezabalené, volně ložené u vzorkovnic, což není úplně metodicky správně (může dojít k lokálnímu prudšímu ochlazení vzorku). Data logger pro záznam teploty během transportu mělo v chladicích brašnách k dispozici 7 účastníků (770, 773, 992, 1155, 1183, 1234 a 1235), jeden účastník (1405) uvedl, že kontrolují záznam teploty (a tím přepravní podmínky) dvakrát ročně. Uložení teploměru v boxu bylo ve většině případů v nádobě, což považujeme za vhodnější ve srovnání s volně uloženým, kdy může docházet k ovlivnění záznamu přímým kontaktem s namraženou vložkou.

Vlastní transport „vzorků“ již je v kompetenci účastníků (a navíc se žádné reálné vzorky netransportují), nicméně použití účinného chlazení je jeden z důležitých faktorů odběru (viz tabulka 1).

4.11 Obratnost při práci

Při kontrolování postupu odběru jednotlivými účastníky nebyly zaznamenány žádné výraznější problémy, určité drobnosti, způsobené nestandardním prostředím (např. přítomno bylo více osob, než je při standardním odběru obvyklé), byly diskutovány na místě.

4.12 Systém kvality při odběru pitné vody

V minulých letech jsme se touto problematikou cíleně nezabývali (nicméně kontrola různých prvků byla zařazena v příslušných odborných kapitolách). Mezi jednotlivé prvky systému kvality při odběru pitné vody lze zařadit například:

- Pravidelně revidovaná a aktualizovaná dokumentace (SOP, kalibrační listy, školení vzorkařů apod.).
- Validace, resp. verifikace vybraných procesů (kontrola TOC během odpouštění vody, transportní vzorky apod.).
- Pravidelné kontroly účinného chlazení (včetně chladicího vozu), stahování teploty a vyhodnocování z registračních teploměrů, pravidelná kalibrace použitých přístrojů.
- Odběr duplicitních, vzorků. Např. v tomto kole arbitrážní vzorek odebral jeden účastník (992), nicméně při pohovorech se vzorkaři bylo zjištěno, že se tato praxe pravidelně používá.

4.13 Souhrnné hodnocení účasti

Souhrnné hodnocení provedení odběru a stanovení volného chloru je uvedeno v tabulce 9.

Tabulka 9: Souhrnné hodnocení účasti

kód	odběr vzorku (úplný rozbor)	odběr vzorku (krácený rozbor)	chlor volný umělý vzorek
770	+	X	
773	X	-	
992	+	X	
1155	X	+	
1183	X	+	
1234	-	X	
1235	X	+	
1405	+	X	
Počet	4	4	8
Vyhověl (%)	75	75	100
Nevyhověl (%)	25	25	0

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

Jako zásadní nedostatky, vedoucí k nevyhovujícím výsledkům byly zaznamenány především nevhodné pořadí odběru a způsob odtáčení vzorku vzhledem k možné kontaminaci a požadavkům nové legislativy – odběr vzorku „u spotřebitele“ (účastníci 773 a 1234) a absence thiosíranu sodného ve vzorkovnici pro mikrobiologický rozbor (účastník 773).

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 senzorické analýzy (2019)
12. ČSN ISO 5725-5: Přesnost (pravdivost a preciznost) metod a výsledků měření - Část 5: Alternativní metody pro stanovení preciznosti normalizované metody měření (2018).
13. ČSN ISO 13 528 Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním (2017).

KONEC ZPRÁVY