

# **Program zkoušení způsobilosti pro škodliviny v ovzduší**

**Státní zdravotní ústav**

**Praha 10, Šrobárova 48**

**Ing. Věra Vrbíková**

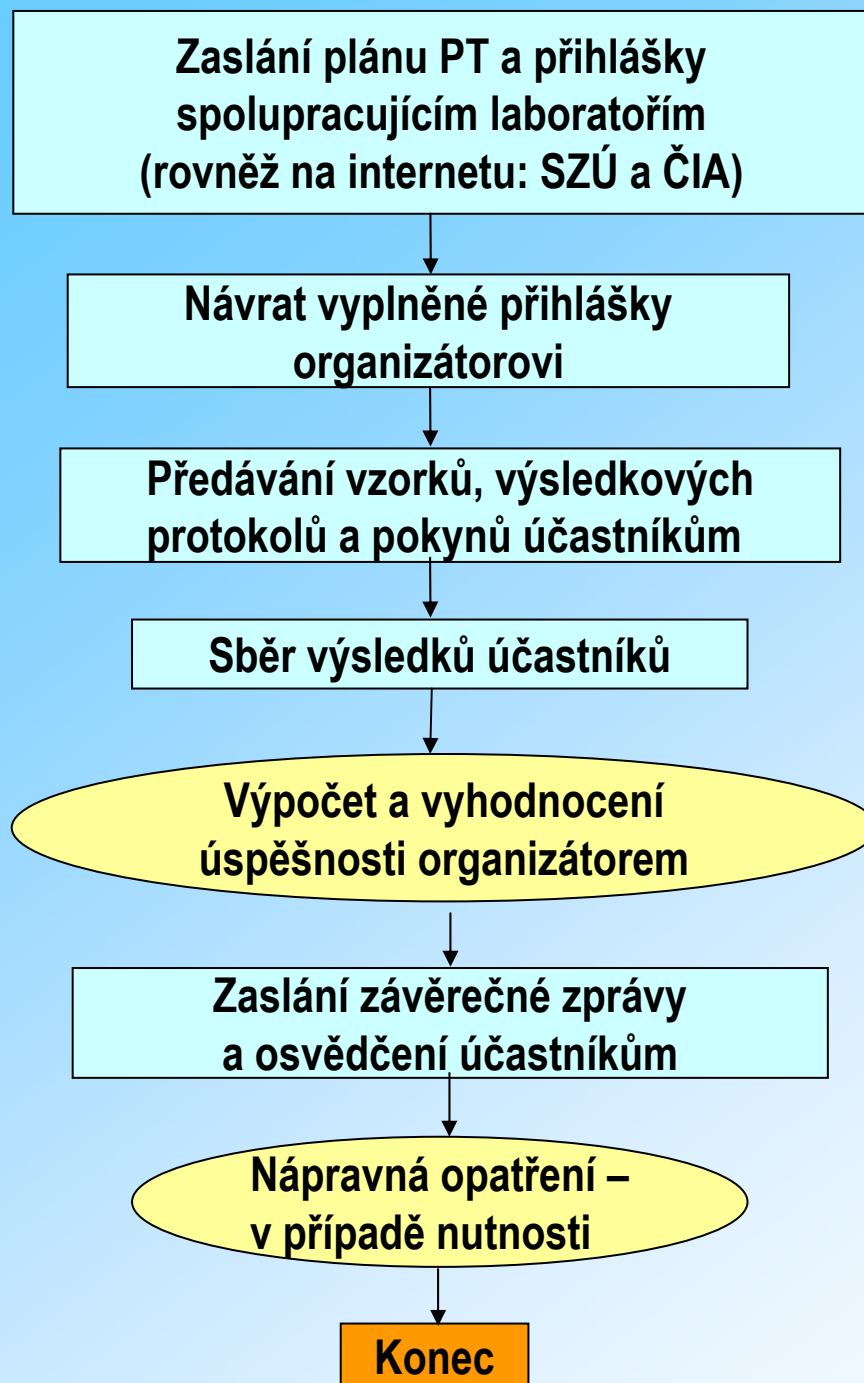
**RNDr. Bohumil Kotlík**

**Iveta Laňková**

# Program zkoušení způsobilosti laboratoří pro škodliviny v ovzduší

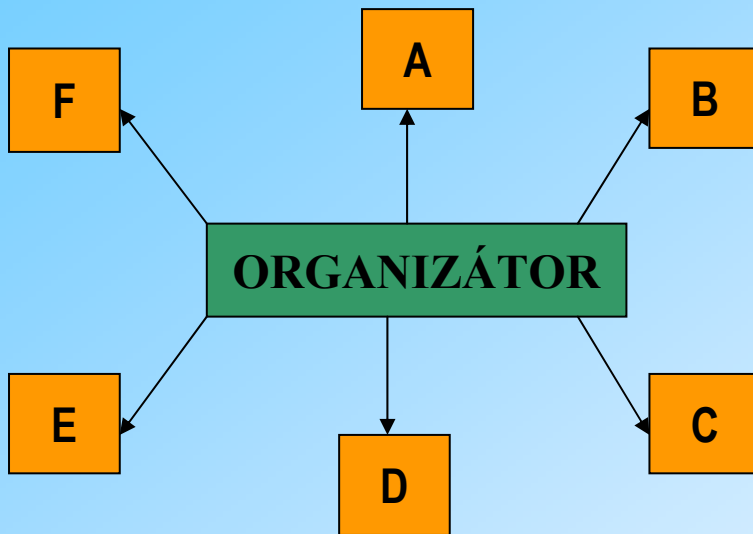
<b>PT#O/1</b>	<b>Stanovení PAU</b>	<b>březen</b>
<i>PT#O/2</i>	<i>Stanovení SO<sub>2</sub></i>	<i>květen</i>
<b>PT#O/3</b>	<b>Stanovení NO<sub>2</sub></b>	<b>květen</b>
<b>PT#O/4</b>	<b>Stanovení formaldehydu -fotometricky</b>	<b>květen</b>
<b>PT#O/4B</b>	<b>Stanovení aldehydů sorpcí na trubičky</b>	<b>květen</b>
<b>PT#O/5</b>	<b>Stanovení kovů v prašném aerosolu</b>	<b>říjen</b>
<b>PT#O/6A</b>	<b>Stanovení VOC-vnější a vnitřní ovzduší</b>	<b>říjen</b>
<b>PT#O/6B</b>	<b>Stanovení VOC-pracovní ovzduší</b>	<b>říjen</b>
<b>PT#O/7</b>	<b>Stanovení SO<sub>2</sub>, CO, NO v tlakových lahvích</b>	<b>duben-prosinec</b>
<b>PT#O/8</b>	<b>Srovnávací měření mobilních jednotek</b>	<b>říjen</b>
<i>PT#O/9</i>	<i>Stanovení suspendovaných částic pomocí čítačů</i>	<i>listopad</i>

# Harmonogram organizace zkoušení způsobilosti



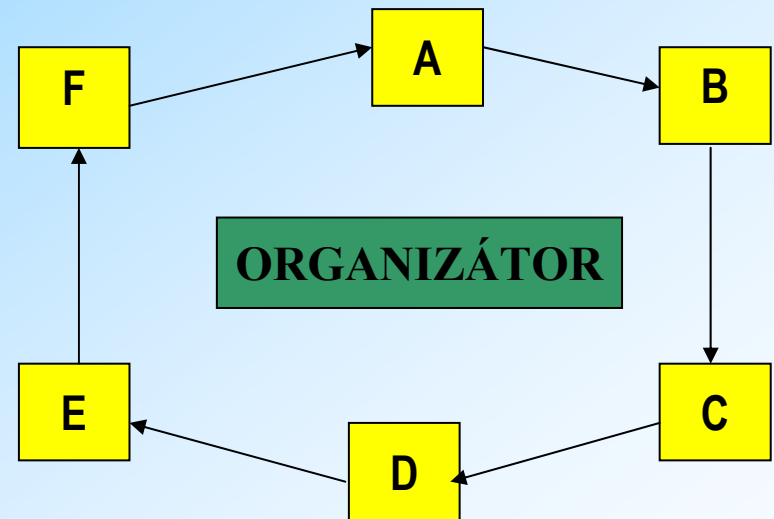
# Program zkoušení způsobilosti – typy vzorků

## I. Hvězdicový typ



- současně distribuované účastníkům
- homogenní subvzorky

## II. Cyklický typ



- postupně distribuován z 1 laboratoře do další
- vzorek velmi stabilní

# Hodnocení úspěšnosti laboratoří

**z-score se vypočítá podle vztahu:**

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

kde  $X$  = koncentrace analytu zjištěná laboratoří

$x$  = vztažná hodnota (přijatá referenční hodnota)

$\sigma$  = cílová hodnota směrodatné odchylky

$\sigma$  vychází:

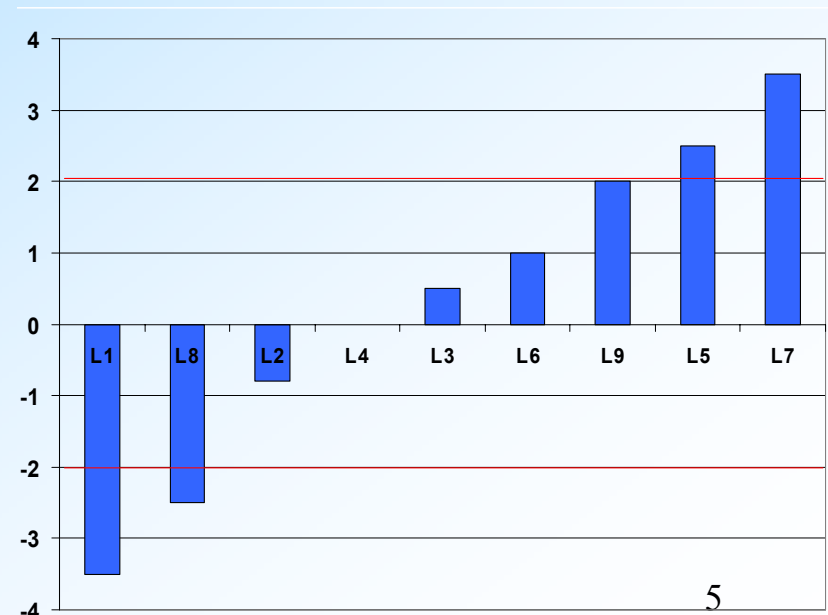
1. z **Horwitzova vztahu:**

$$CV_R = 2^{(1-0,5\log x)}$$

tz. čím nižší je koncentrace analytu,  
tím větší je povolená chyba

2. určena organizátorem

- např. 25 % u stanovení kovů



# Hodnocení úspěšnosti laboratoří

## Kombinovaná z –score

Použití: sada se skládá z několika vzorků různých koncentrací

➤ Suma z-score: RSZ

$$RSZ = \Sigma z / \sqrt{n} \quad (n = \text{počet hodnocených z-score})$$

$$|RSZ| \leq 2$$

Výhodou je to, že indikuje posunutí výsledků jedním směrem a určí je jako nevyhovující

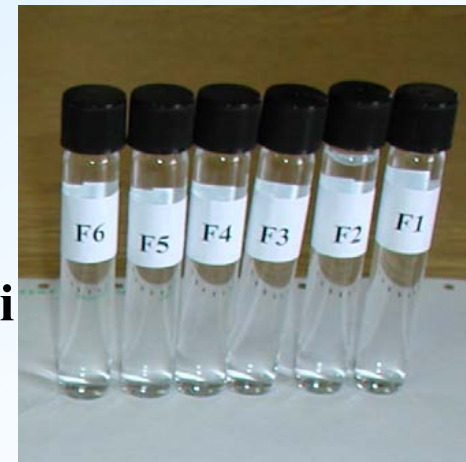
➤ Suma čtverců z-score: SSZ

$$SSZ(n) = \Sigma z^2$$

Vyjadřuje celkovou přesnost výsledků, velikost SSZ je závislá na počtu měření, pro 5 vzorků platí:

$$|SSZ| \leq 11,3$$

Kombinovaná z-score se používají pro hodnocení úspěšnosti stanovení NO<sub>2</sub> a formaldehydu a pro některé látky v rámci MMJ



# Závěrečné zprávy a osvědčení o účasti

## Závěrečná zpráva

je generována pomocí software Vydra a obsahuje:

- identifikaci laboratoře
- popis statistického hodnocení včetně určení vztažné hodnoty a odchylky
- individuální výsledky účastníků
- souhrnné informace o úspěšnosti stanovení analytů



## Osvědčení a příloha

Příloha k osvědčení obsahuje výčet zkoušených položek, ve kterých účastník dosáhl vyhovujících výsledků

# Vývoj porovnávacích zkoušek pro ovzduší

rok	zkoušky	účastníci
1997	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , kovy	87
1998	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , kovy, PAU, VOC	113
1999 - 2002	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , kovy, PAU, VOC, formaldehyd, mobilní měřicí jednotky analyzátorů-tlakové lahve	140 – 170
2002	Akreditace u ČIA (1. organizátor PZZ v ČR)	
2005 – 2006	rozšíření o zkoušky pro pracovní ovzduší – VOC, aldehydy, ketony	175
2008	snížení počtu účastníků - zrušení PT pro SO <sub>2</sub> a stanovení prašnosti pomocí čítačů částic	



- hygienické laboratoře (50 - 70%)
- podnikové a soukromé laboratoře



# PZZ pro SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> a HCHO

	rok	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
SO <sub>2</sub>	Účastníci	39	31	29	24	19	17	16	12	11	10	9	-
	Vyhovělo	70 %	87 %	83 %	88 %	74 %	82 %	94 %	83 %	100 %	90 %	77 %	
NO <sub>2</sub>	Účastníci	39	33	31	28	26	25	24	19	18	15	14	10
	Vyhovělo	95 %	88 %	97 %	93 %	100 %	100 %	96 %	100 %	94 %	100 %	93 %	100 %
HCHO	Účastníci	-	-	28	30	27	29	27	20	13	15	15	7
	Vyhovělo			82 %	70 %	85 %	86 %	85 %	95 %	92 %	100 %	100 %	100 %
	Účastníci	Stanovení formaldehydu, acetaldehydu a acetonu sorpcí na trubičky								-	9	9	9
	Vyhovělo										94 %	88 %	88 %

# PZZ pro polycyklické aromatické uhlovodíky

- Účastníci: 10 - 15 laboratoří  
50% mimo hygienickou službu
- Stanovuje se 12 PAU podle EN ISO 12884
- Příprava vzorků: v SZÚ, pomocí velkokapacitního odběrového zařízení

## Druhy vzorků:

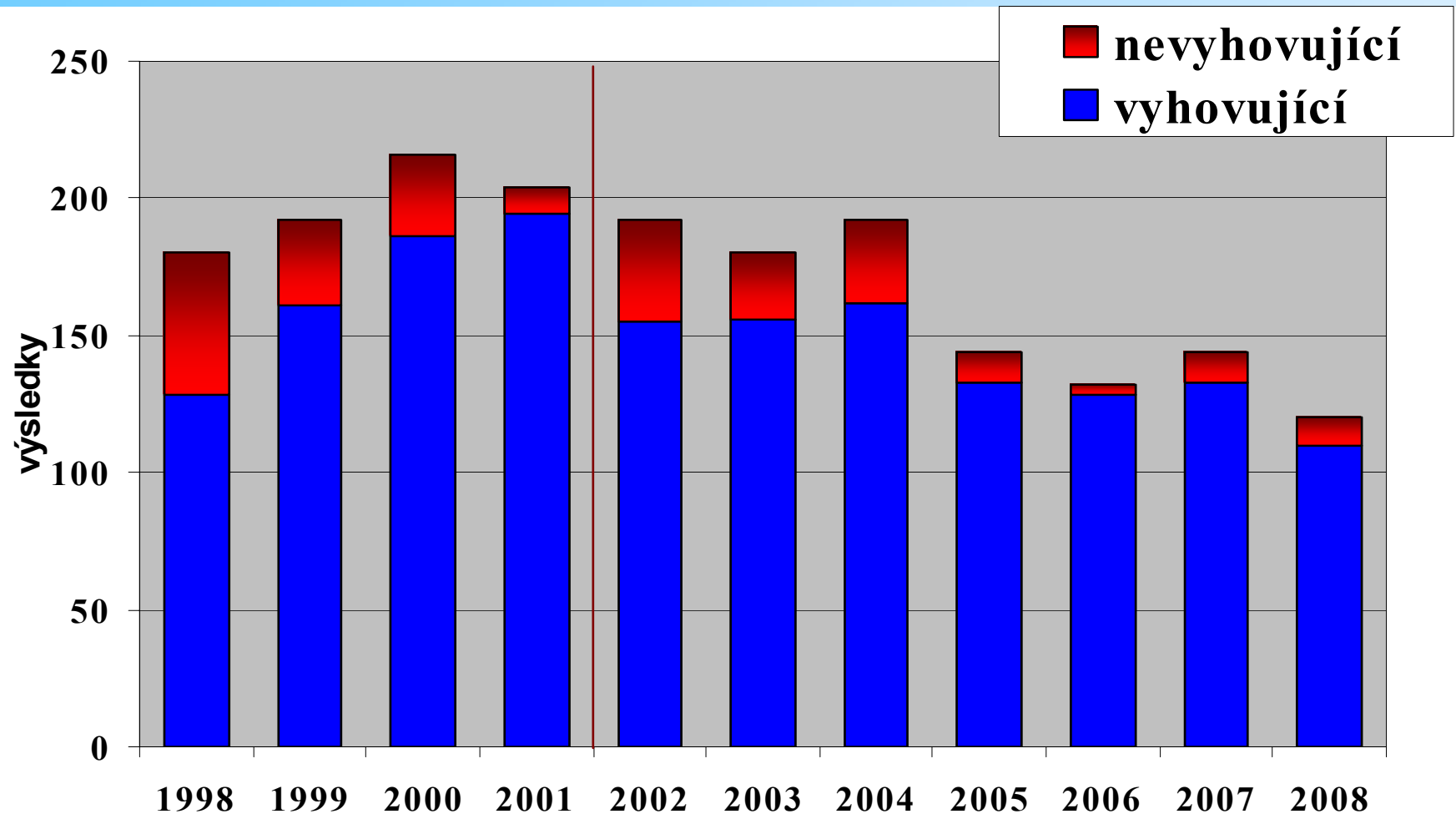
- v letech 1998 –2001 extrakt reálného ovzduší
- od roku 2002 naspikovaný PUF filtr směsí standardu a extraktu z reálného ovzduší

*Vzorek je nutné extrahovat v Soxhletově extraktoru, zakonzentrovat a poté analyzovat na chromatografu*

**➔ kontrola celého stanovení**



# PZZ pro polycyklické aromatické uhlovodíky



# PZZ pro těkavé organické látky

- **Účastníci: 30-35 laboratoří včetně hygieny práce**  
30 % mimo hygienickou službu
- **Charakter vzorků:**
  - 2 naspikované trubičky směsí standardů VOC
  - 3 prázdné trubičky pro ověření výtěžnosti a slepý vzorek
- **Stanovuje se 7 VOC:**  
benzen, toluen, etylbenzen, styren, xyleny, trichloreten, tetrachloreten
- **Úspěšnost: 65 - 95%**



- V roce 2005**
- **VOC A - pro škodliviny ve venkovním a vnitřním ovzduší (13 účastníků)**
  - **VOC B - pro škodliviny v pracovním ovzduší (24 účastníků)**

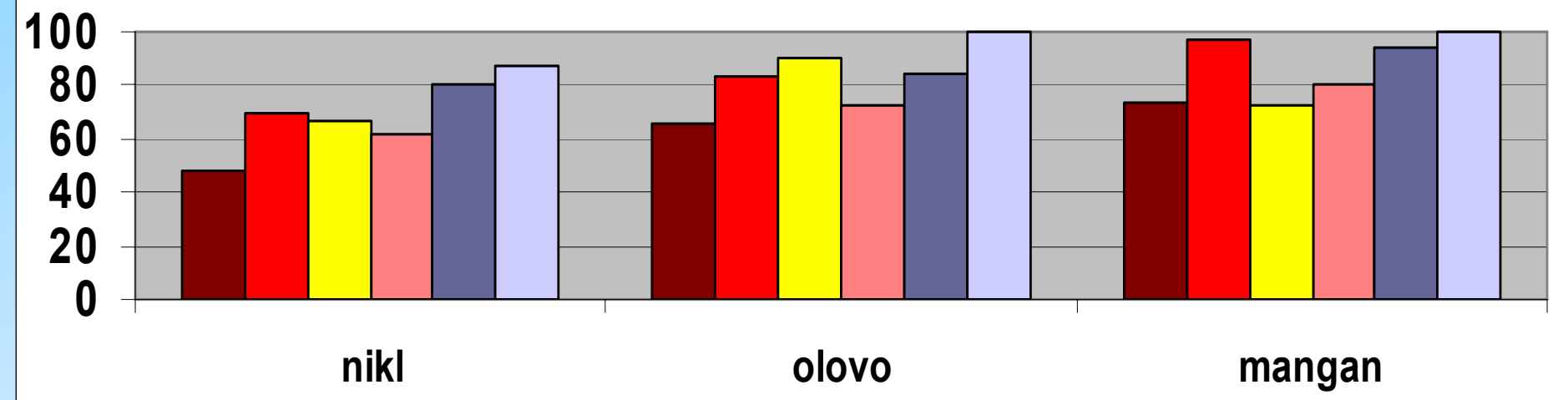
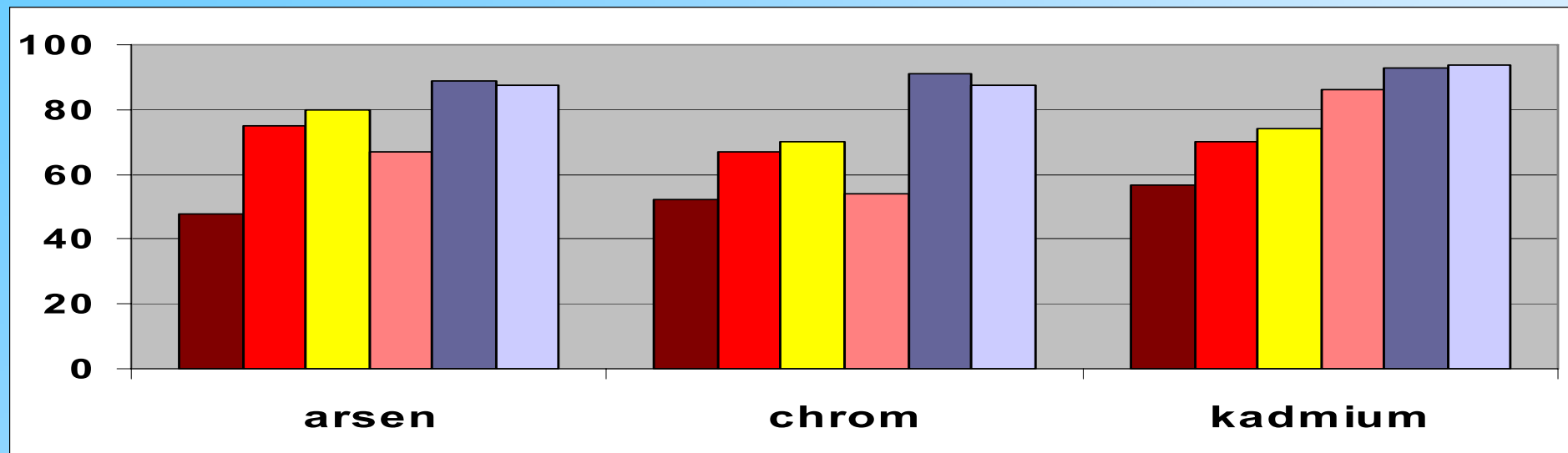
# Zájem a úspěšnost v roce 2007, 2008

	VOC A 2007	VOC B 2007	VOC A 2008	VOC B 2008
Počet účastníků	10	21	10	16
<b>Úspěšnost</b>				
Benzen	100%	95%	100%	94%
Etylbenzen	70%	81%	80%	100%
Styren	80%	81%	70%	75%
Tetrachloreten	90%	81%	80%	88%
Toluen	80%	90%	90%	94%
Trichloreten	70%	76%	90%	88%
Xyleny	80%	90%	90%	100%

# PZZ pro kovy v prašném aerosolu

- **Účastníci: 20 - 30 laboratoří**
  - 30 % mimo hygienickou službu
- **Stanovuje se 6 prvků:**
  - arzen, chrom, kadmium, nikl, olovo a mangan
- **Příprava vzorků: v SZÚ, Dr. Kotlík odebírá prach**  
ve vzduchotechnice např. v Letenském či Strahovském tunelu  
mletí, sítování, kontrola homogenity vzorku
- **Druhy vzorků:**
  - v letech 1997 –98 mineralizát  
*(kontrola stanovení na AAS)*
  - od roku 1999 homogenizovaný městský prach (0,15 g  
prachu ve víálce + 3 nitrocelulózové filtry)  
*Vzorek je nutné mineralizovat, odpařovat a analyzovat na  
AAS (ICP/MS) ➡ kontrola celého stanovení*

# Úspěšnost laboratoří v MPZ na stanovení kovů (%)





# PZZ pro stanovení SO<sub>2</sub>, CO, NO v tlakových lahvích

Průběh zkoušky – **cyklický typ**

lahve jsou předávány na pracoviště podle časového harmonogramu (duben až říjen), průběžně je ověřována stabilita v kalibrační laboratoři SZÚ

- Účastníci: 10 - 14 laboratoří  
některé laboratoře ověřují i více analyzátorů stejného typu
- Charakter vzorků:  
jedná se o dvě tlakové lahve,  
1 obsahuje řádově stovky  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  SO<sub>2</sub>, druhá směs NO a CO v dusíku



**PZZ pořádáno od roku 2000, úspěšnost překračuje 90%**



# Srovnávací měření mobilních měřicích jednotek

Cílem je ověřit funkci automatických analyzátorů a meteorologických čidel za podmínek běžného provozu

➤ 10 - 14 pracovišť vybavených automatickými analyzátoři, 25 % mimo hygienickou službu (i ze zahraničí)

➤ Hodnocení se skládá ze dvou částí:

1. Analyzátoři pro měření

SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO a O<sub>3</sub>

provádí se testování na referenční plyn několika koncentrací

Osvědčení: na základě výsledků směšného z-score



# Srovnávací měření mobilních měřicích jednotek

**2. část: 12 hodinové souběžné měření všech systémů, rozdělené po 30 minutách**

**Hodnocení: suspendované částice frakce  $PM_{10}$  a meteorologické parametry (tlak, teplota, relativní vlhkost, směr a rychlost větru)**

**Vztažná hodnota: dána „konsensem“ účastníků**

**Osvědčení: při odchylce menší než 10% (u  $PM_{10} < 25\%$ )**

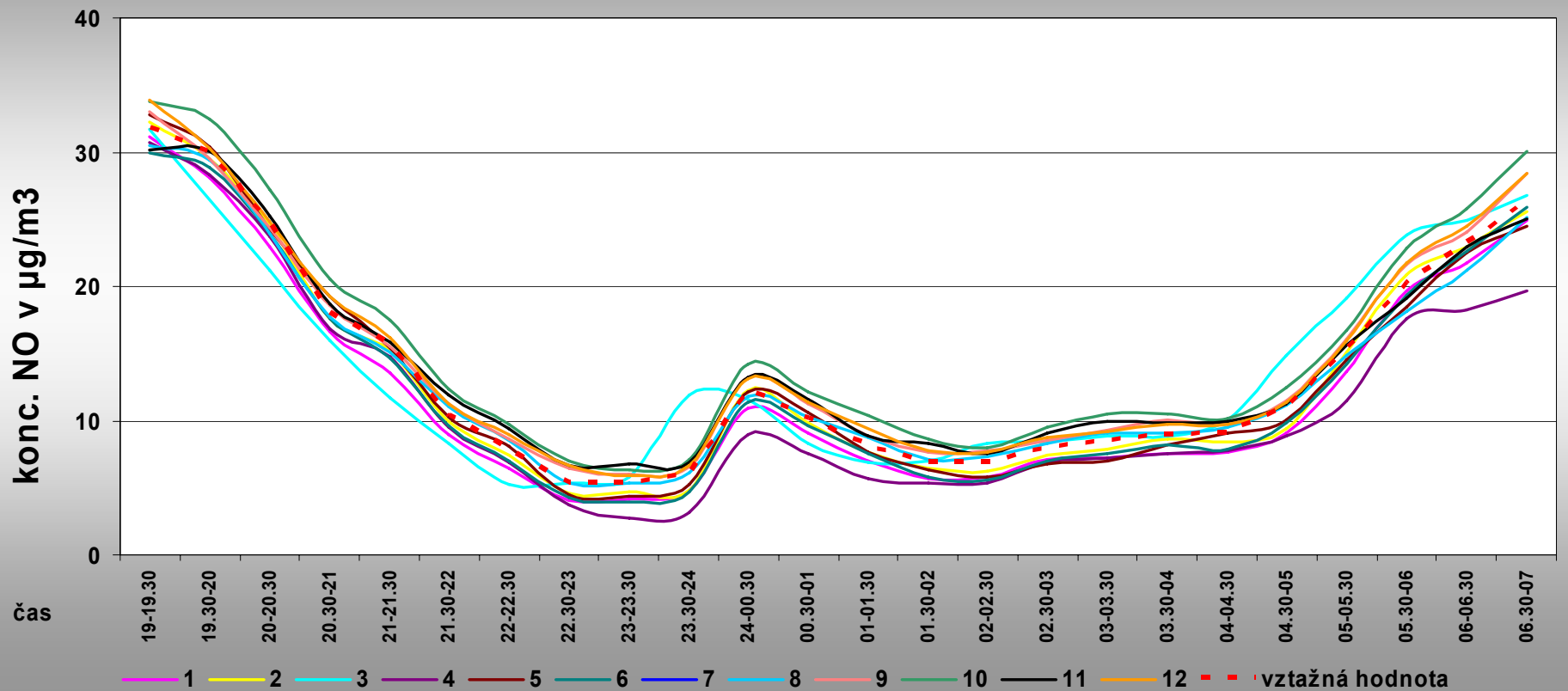
**Ostatní látky:**

**Stabilita - informativní výsledky**



# Srovnávací měření mobilních měřicích jednotek

Průběh 30ti minutových měřených hodnot NO  
VIII. setkání mobilních systémů Brno 2001



# Výdejka závěrečných zpráv

<b>ZÚ České Budějovice</b>		<b>ZÚ Kolín</b>	<b>ZÚ Brno</b>	
<b>ZÚ Hradec Králové</b>		<b>ZÚ Kolín - Kladno</b>	<b>ZÚ Jihlava</b>	
<b>ZÚ Plzeň</b>		<b>ZÚ Kolín – Příbram</b>	<b>ZÚ Ostrava</b>	
<b>ZÚ Pardubice</b>		<b>ZÚ Praha</b>	<b>ZÚ Ostrava - Karviná</b>	
<i>Výzkumný ústav organických syntéz</i>		<i>ELCOM EKOTECHNIKA</i>	<i>Ústřední vojenský zdravotní ústav</i>	
<i>Monitoring</i>		<i>ALS Czech Republic</i>	<i>Spolek pro chem a hutní výrobu</i>	
<i>VŠCHT</i>	<i>DEZA</i>	<i>ECOTECHNIEK CZ</i>	<i>Spolana</i>	<i>SYNPO</i>
	<i>PEAL</i>		<i>VÚHU</i>	<i>EKOME</i>