

## **Obsah**

Souhrnné informace o přípravě a hodnocení PT#V-1-2012.....	2
1. Úvod.....	3
2. Příprava vzorků.....	3
3. Kontrola homogenity a stability vzorků.....	3
4. Hodnocení ukazatelů.....	3
4.1. Určení vztažné hodnoty a vztažné odchylky.....	3
4.2. Z-score.....	3
Tabulka 1 – Souhrn certifikovaných a vztažných hodnot.....	4
Tabulka 2 – Hodnocení účastníka.....	5
Tabulky 3 až 6 – hodnocení jednotlivých směsí.....	6
Tabulka 7 – Soupis metod.....	8
Tabulka 8 – Soupis úspěšnosti účastníků.....	9

Program zkoušení způsobilosti PT#V-1-2012 je zaměřen na vybrané pesticidní látky stanovované v pitných a surových vodách. Návrh a realizace programu byla prováděna podle standardního operačního postupu SOP V/1. Vzorky byly připraveny na objednávku jako certifikované referenční materiály u subdodavatele a vyhodnoceny na pracovišti Expertní skupiny pro zkoušení způsobilosti Státního zdravotního ústavu. Toto pracoviště je akreditováno Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. jako organizátor programů způsobilosti č. 7001.

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

Zprávu vypracoval:

Ing. Ivana Pomykačová

**Souhrnné informace o přípravě a hodnocení PT#V-1-2012**

<b>Název:</b> Chemický rozbor pitné vody
<b>Označení:</b> PT#V-1-2012
<b>Účel PT:</b> stanovení koncentrací u vybraných pesticidních látek
<b>Návrh a realizace PT:</b> dle SOP V/1
<b>Organizátor:</b> Státní zdravotní ústav – Expertní skupina pro zkoušení způsobilosti Šrobárova 48, Praha 10, 100 42 tel.: + 420 267082514, fax.: + 420 267082271
<b>Vedoucí ESPT:</b> Ing. Věra Vrbíková
<b>Koordinátor PT:</b> Ing. Ivana Pomykačová
<b>Termín konání:</b> 22.10.2012
<b>Místo vydávání vzorků:</b> Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha nebo poštou
<b>Počet účastníků:</b> 10
<b>Charakteristika materiálu:</b> uměle připravené vzorky
<b>Způsob přípravy:</b> viz Protokol o přípravě vzorků
<b>Termín testu homogenity a stability:</b> nebyly prováděny
<b>Zabezpečení jakosti vzorku (homogenita a stabilita):</b> vzorky byly připraveny jako certifikované referenční materiály a předávány v originálním balení
<b>Metrologická návaznost:</b> viz Protokol o přípravě vzorků
<b>Označení vzorkovnic:</b> ESPT, SZÚ, PT#V-1-2012, MIX 1, ředit: 50 µl / 1000 ml
<b>Předání vzorků:</b> vzorky si laboratoře převzaly osobně v místě konání nebo byly vzorky zaslány poštou Přílohy: pokyny pro zpracování vzorků; formulář pro zápis výsledků včetně kódu metod byl zaslán v elektronické podobě e-mailem
<b>Podmínky distribuce a uchování vzorků:</b> bez zvláštních podmínek, vzorky jsou stálé do 9/2014
<b>Předání výsledků:</b> písemně poštou do 12.11.2012 na předepsaných formulářích
<b>Způsob vyhodnocení výsledků:</b> vyhovující jsou hodnoty z-score ležící v intervalu $-2 \leq z \leq 2$ pro každý z analytů
<b>Určení maximální směrodatné odchylky:</b> hodnoty definované dohodou ASLAB, CSLAB a ESPT pro jednotlivé ukazatele – pro organické látky 35 %
<b>Určení vztahné hodnoty:</b> certifikovaná hodnota
<b>Termín vydání zprávy:</b> 30.11.2012

## 1. Úvod

Program zkoušení způsobilosti PT#V-1 je zaměřen na chemický rozbor pitné vody. Pro letošní kolo tohoto programu jsme zvolili pesticidní látky stanovované v pitných a surových vodách. Zařazení zkoušení způsobilosti zaměřeného na rozšířené spektrum pesticidních látek předcházelo oslovení laboratoří s dotazem, které pesticidy stanovují a na které z nich mezilaboratorní porovnání postrádají. Na základě odpovědí byly sestaveny čtyři skupiny pesticidních látek.

## 2. Příprava vzorků

Všechny vzorky byly připraveny jako certifikované referenční materiály u společnosti Chromservis vážením a následným rozpuštěním jednotlivých látek v acetonu, u vzorku 3 jde o směs acetonu a dimethylformamidu. Vzorky byly připraveny dle postupů ISO Guide 31, ISO Guide 35 a Eurachem/CITAC Guides.

Vzorky byly dodány v zatavených ampulích s obsahem asi 1 ml. Účastníci obdrželi vzorky v původním balení se štítkem identifikujícím směs a definujícím způsob ředění.

## 3. Kontrola homogenity a stability vzorků

Homogenita připravených vzorků byla kontrolována v rámci přípravy interními postupy a na certifikátech je homogenita vzorku garantována. Stabilita vzorků v rozmezí  $\pm 0,5\%$  je garantována po dobu 24 měsíců při uchování v originálním balení při běžné laboratorní teplotě.

## 4. Hodnocení ukazatelů

### 4.1. Určení vztažné hodnoty a vztažné odchylky

Vztažná hodnota byla u těchto vzorků dána certifikovanou hodnotou, která byla získána gravimetricky a ověřena pomocí měření na GC/MS, případně HPLC. Metrologická návaznost je zajištěna akreditací laboratoře dle ISO/IEC 17025 a postupem dle ISO Guide 34. Výsledky měření jsou navázány na jednotky SI.

Cílové směrodatné odchylky ( $\sigma$ ) byly stanoveny na základě dohody s dalšími pořadateli programů zkoušení způsobilosti (CSLAB a ASLAB), což pro organické látky je 35 %.

### 4.2. Z-score

Úspěšnost laboratoří je vyhodnocována s použitím metodiky uváděné v harmonizovaném protokolu ISO/IUPAC/AOAC. Každému výsledku laboratoře je přiřazeno z-score vypočtené podle vztahu:

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

kdy  $X$  ... výsledek uvedený laboratoří  
 $x$  ... vztažná hodnota (přijatá referenční hodnota)  
 $\sigma$  ... cílová hodnota směrodatné odchylky

Z-score charakterizuje přesnost dat produkovaných laboratoří a je definováno jako systematická chyba laboratoře vztažená na cílovou hodnotu směrodatné odchylky. Z-score je interpretováno následujícím způsobem:

$ z  \leq 2$	uspokojivé	[X]	VYHOVĚL
$2 <  z  < 3$	sporné	[?]	NEVYHOVĚL
$ z  \geq 3$	neuspokojivé	[!]	NEVYHOVĚL

**Tabulka 1 – Souhrn certifikovaných a vztažných hodnot**

ukazatel	CAS No.	certifikovaná hodnota v originálním balení		koncentrace ve vodě po naředění (50 µl / 1000 ml)		
		µg/ml	±	ng/l	min	max
<b>SMĚS 1</b>						
chlorfenvinfos	470-90-6	1,449	0,018	72	47	97
chlorpyrifos	2921-88-2	1,223	0,014	61	40	82
chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	1,055	0,019	53	34	72
fenitrothion	122-14-5	2,498	0,034	125	81	169
fenthion	55-38-9	2,953	0,044	148	96	200
malathion	121-75-5	0,701	0,013	35	23	47
parathion-methyl	298-00-0	1,240	0,016	62	40	84
parathion	56-38-2	0,956	0,011	48	31	65
<b>SMĚS 2</b>						
atrazin	1912-24-9	1,569	0,021	78	51	105
atrazin-desethyl	6190-65-4	0,970	0,020	49	32	66
cyanazin	21725-46-2	0,792	0,015	40	26	54
sebuthylazin	7286-69-3	0,986	0,014	49	32	66
simazin	122-34-9	1,916	0,032	96	62	130
terbutylazin	5915-41-3	3,531	0,064	177	115	239
hexazinon	51235-04-2	1,430	0,022	72	47	97
chlortoluron	15545-48-9	0,972	0,018	49	32	66
diuron	330-54-1	1,821	0,025	91	59	123
isoproturon	34123-59-6	1,489	0,022	74	48	100
linuron	330-55-2	1,664	0,020	83	54	112
metazachlor	67129-08-2	0,669	0,014	33	21	45
metolachlor	51218-45-2	0,930	0,017	47	31	63
<b>SMĚS 3</b>						
bentazon	25057-89-0	0,903	0,014	45	29	61
2,4-D	94-75-7	1,520	0,027	76	49	103
2,4-DB	94-82-6	1,299	0,018	65	42	88
dicamba	1918-00-9	1,820	0,031	91	59	123
dichloroprop	120-36-5	1,084	0,019	54	35	73
2,4,5-TP	93-72-1	0,766	0,014	38	25	51
MCPA	94-74-6	3,785	0,059	189	123	255
MCPP	7085-19-0	3,459	0,065	173	112	234
<b>SMĚS 4</b>						
aldrin	309-00-2	1,002	0,018	50	33	68
4,4'-DDD	72-54-8	1,356	0,020	8.3	44	92
4,4'-DDE	72-55-9	3,823	0,074	191	124	258
4,4'-DDT	50-29-3	2,649	0,035	132	86	178
dieldrin	60-57-1	0,547	0,013	27	18	36
heptachlor	76-44-8	2,477	0,038	124	81	167



**Tabulka 3: Hodnocení ukazatelů - SMĚS 1**

ukazatel	vztažné hodnoty			hodnoty účastníků					z-skore					nejistoty					
	x	x-min	x-max	182	220	377	518	182	220	377	518	182	220	377	518	182	220	377	518
chlorfeninfos	ng/l	72	47	97	85	67,5	80	1,03	-0,36	0,63	0,63	30	30	30	30	30	30	30	20
chlorpyrifos	ng/l	61	40	82	330	39	46,4	25,2	-2,06	-0,19	-0,19	11	35	50	20	11	35	50	20
chlorpyrifos-methyl	ng/l	53	34	72	129	47	47	8,19	-0,65	-0,65	-0,65	12	15	30	20	12	15	30	20
fenitrothion	ng/l	125	81	169	214	200	120	4,07	3,43	-0,23	-0,23	15	30	30	20	15	30	30	20
fenthion	ng/l	148	96	200	151	163	163	0,12	0,58	0,58	0,58	17	30	30	20	17	30	30	20
malathion	ng/l	35	23	47	51	29	24,8	2,61	-0,98	0,49	0,49	17	30	30	20	17	30	30	20
parathion-methyl	ng/l	62	40	84	59	51	51	-0,28	-1,01	-1,01	-1,01	30	30	30	20	30	30	30	20
parathion	ng/l	48	31	65	58	70	46	1,19	2,62	-0,24	-0,24	30	30	30	20	30	30	30	20

**Tabulka 4: Hodnocení ukazatelů - SMĚS 2**

ukazatel	vztažné hodnoty			hodnoty účastníků					z-skore					nejistoty						
	x	x-min	x-max	106	138	321	461	106	138	321	461	106	138	321	461	106	138	321	461	987
atrazin	ng/l	78	51	105	76	87	80	86	-0,15	0,66	0,66	0,15	0,59	0,59	25	25	20	25	15	15
atrazin-desethyl	ng/l	49	32	66	39	46	45	49	-1,17	-0,35	-0,35	-0,47	0,00	0,00	25	25	20	25	15	15
cyanazin	ng/l	40	26	54	46	46	46	70	0,86	0,86	0,86	0,86	2,45	2,45	25	25	20	25	15	15
sebutylazin	ng/l	49	32	66	95	110	108	114	-0,06	0,83	0,83	0,71	1,07	1,07	25	25	20	25	15	15
simazin	ng/l	96	62	130	125	128	159	216	-1,68	-1,58	-1,58	-0,58	1,26	1,26	25	25	20	25	15	15
terbutylazin	ng/l	177	115	239	79	72	72	46	0,56	0,56	0,56	0,00	0,00	0,00	25	25	20	25	15	15
hexazinon	ng/l	72	47	97	72	48	48	46	2,68	0,12	-0,12	-0,12	-0,35	-0,35	15	25	30	25	15	15
chlortoluron	ng/l	49	32	66	50	48	48	46	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	15	25	30	25	15	15
diuron	ng/l	91	59	123	75	97	97	130	0,46	0,08	0,54	0,54	4,32	4,32	20	25	30	30	15	15
isoproturon	ng/l	74	48	100	80	81	81	45	1,03	0,62	0,21	0,21	0,21	0,21	15	25	30	30	15	15
linuron	ng/l	83	54	112	98	86	86	45	1,90	1,73	1,73	0,87	2,08	2,08	25	25	20	25	15	15
metazachlor	ng/l	33	21	45	44	43	38	60	-0,12	0,61	0,61	-1,09	1,58	1,58	25	25	20	25	15	15
metolachlor	ng/l	47	31	63	46	52	38	60	-0,12	0,61	0,61	-1,09	1,58	1,58	25	25	20	25	15	15

**Tabulka 5: Hodnocení ukazatelů - SMĚS 3**

ukazatel	vzátažné hodnoty			hodnoty účastníků						z-skore						nejjistoty					
	x	x-min	x-max	138	220	321	377	910	138	220	321	377	910	138	220	321	377	910			
bentazon	ng/l	45	29	61	43	62	78,8	120	-0,25	2,16	4,29	9,52	9,52	20	30	30	30	30			
2,4-D	ng/l	76	49	103	70,5	87	203,6	100	-0,41	0,83	-0,53	9,59	1,80	20	35	30	30	30			
2,4-DB	ng/l	65	42	88			161,7					8,50						30			
dicamba	ng/l	91	59	123	68	94	194,2	210	-1,44	0,19	-1,26	6,48	7,47	20	30	30	30	30			
dichloroprop	ng/l	54	35	73	55,8	54	129,1	79	0,19	0,00	0,32	7,95	2,65	20	30	30	30	30			
2,4,5-TP	ng/l	38	25	51			98,8	< 5				9,14	-4,96					30			
MCPA	ng/l	189	123	255	180	207	462	280	-0,27	0,54	-0,06	8,25	2,75	20	35	30	30	30			
MCPP	ng/l	173	112	234	179	194	394,2	260	0,20	0,69	1,72	7,31	2,87	20	30	30	30	30			

**Tabulka 6: Hodnocení ukazatelů - SMĚS 4**

ukazatel	vzátažné hodnoty			hodnoty účastníků						z-skore						nejjistoty					
	x	x-min	x-max	138	182	461	138	182	461	138	182	461	138	182	461	138	182	461			
aldrin	ng/l	50	33	68	52	57	58	0,23	0,8	0,91	20	25	11	20	25	10	10	20			
4,4'-DDD	ng/l	68	44	92	103	81		2,94	1,09		20	25	10	20	25	9	9	20			
4,4'-DDE	ng/l	191	124	258	187	220	264	-0,12	0,87	2,18	20	25	12	25	25	12	12	25			
4,4'-DDT	ng/l	132	86	178	149	153	161	0,74	0,91	1,26	20	25	9	20	25	9	9	20			
dieldrin	ng/l	27	18	36	30,9	31	57	0,83	0,85	6,35	20	25	9	20	25	9	9	20			
heptachlor	ng/l	124	81	167	141	139	140	0,78	0,69	0,74	20	25	11	25	25	11	11	25			

**Tabulka 7 – Soupis metod**

<b>SMĚS 1</b>	
182	GC-NPD po extrakci org. rozpouštědlem, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
220	LC-MS, bez izolace, bez derivatizace, s kalibrací na vnitřní standard
377	LC-MS, bez izolace, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
518	GC-MS po extrakci org. rozpouštědlem, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
<b>SMĚS 2</b>	
106	HPLC-UV po SPE, bez derivatizace, kalibrace na vnější standard
138	GC - MS po SPE, bez derivatizace, kalibrace na vnější standard
321	LC-MS/MS po SPE, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
461	GC - MS po SPE, bez derivatizace, kalibrace na vnitřní standard
987	GC - MS po SPE, bez derivatizace, kalibrace na vnější standard
<b>SMĚS 3</b>	
138	HPLC-UV po SPE, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
220	LC-MS bez izolace, bez derivatizace, s kalibrací na vnitřní standard
321	LC-MS/MS po SPE, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
377	LC-MS bez izolace, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
910	LC-MS/MS bez izolace, bez derivatizace, s kalibrací na vnitřní standard
<b>SMĚS 4</b>	
138	GC-MS po extrakci organickým rozpouštědlem, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
182	GC-ECD po extrakci organickým rozpouštědlem, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard
461	GC-ECD po extrakci organickým rozpouštědlem, bez derivatizace, s kalibrací na vnější standard



**Tabulka 8 – Soupis úspěšnosti účastníků**

ukazatel / účastník		106	138	182	220	321	377	461	518	910	987
<b>SMĚS 1</b>											
chlorfenvinfos	ng/l	.	.	.	X	.	X	.	X	.	.
chlorpyrifos	ng/l	.	.	!	?	.	X	.	X	.	.
chlorpyrifos-methyl	ng/l	.	.	!	.	.	.	.	X	.	.
fenitrothion	ng/l	.	.	!	!	.	.	.	X	.	.
fenthion	ng/l	.	.	.	X	.	.	.	X	.	.
malathion	ng/l	.	.	?	X	.	X	.	X	.	.
parathion-methyl	ng/l	.	.	.	X	.	.	.	X	.	.
parathion	ng/l	.	.	.	X	.	?	.	X	.	.
<b>SMĚS 2</b>											
atrazin	ng/l	.	X	.	.	X	.	X	.	.	X
atrazin-desethyl	ng/l	.	X	.	.	X	.	X	.	.	X
cyanazin	ng/l	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.
sebuthylazin	ng/l	.	.	.	.	.	.	.	.	.	?
simazin	ng/l	.	X	.	.	X	.	X	.	.	X
terbutylazin	ng/l	.	X	.	.	X	.	X	.	.	X
hexazinon	ng/l	.	.	.	.	X	.	X	.	.	.
chlortoluron	ng/l	?	X	.	.	X	.	.	.	.	X
diuron	ng/l	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.
isoproturon	ng/l	X	X	.	.	X	.	.	.	.	!
linuron	ng/l	X	X	.	.	X	.	.	.	.	.
metazachlor	ng/l	.	X	.	.	X	.	X	.	.	?
metolachlor	ng/l	.	X	.	.	X	.	X	.	.	X
<b>SMĚS 3</b>											
bentazon	ng/l	.	.	.	X	?	!	.	.	!	.
2,4-D	ng/l	.	X	.	X	X	!	.	.	X	.
2,4-DB	ng/l	.	.	.	.	.	!	.	.	.	.
dicamba	ng/l	.	X	.	X	X	!	.	.	!	.
dichloroprop	ng/l	.	X	.	X	X	!	.	.	?	.
2,4,5-TP	ng/l	.	.	.	.	.	!	.	.	!	.
MCPA	ng/l	.	X	.	X	X	!	.	.	?	.
MCPD	ng/l	.	X	.	X	X	!	.	.	?	.
<b>SMĚS 4</b>											
aldrin	ng/l	.	X	X	.	.	.	X	.	.	.
4,4'-DDD	ng/l	.	?	X	.	.	.	.	.	.	.
4,4'-DDE	ng/l	.	X	X	.	.	.	?	.	.	.
4,4'-DDT	ng/l	.	X	X	.	.	.	X	.	.	.
dieldrin	ng/l	.	X	X	.	.	.	!	.	.	.
heptachlor	ng/l	.	X	X	.	.	.	X	.	.	.

X ... uspokojivé (vyhovuje)

! ... sporné (nevyhovuje)

? ... neuspokojivé (nevyhovuje)