

VÝSKUMNÝ ÚSTAV VODNÉHO HOSPODÁRSTVA

Nábr. arm. gen. L. Svobodu č. 5, 812 49 Bratislava 1



ZÁVEREČNÁ SPRÁVA

Riešiteľ (titul, meno a priezvisko): RNDr. Jana Tkáčová, PhD.
Názov úlohy: Špecifické výskumné úlohy NRL
Názov čiastkovej úlohy:
Interné číslo úlohy: 9091
Kód úlohy: 2.3.2
Gestor: Ing. Peter Bulák



Bratislava december/2019

O B S A H

- 1 Vývoj a aplikácia metód pasívneho vzorkovania*
- 2 Verifikácia analytických postupov v súvislosti s novou inštrumentálnou technikou*

VÝSKUMNÝ ÚSTAV VODNÉHO HOSPODÁRSTVA

Nábr. arm. gen. L. Svobodu č. 5, 812 49 Bratislava 1



Riešiteľ (titul, meno a priezvisko): Ing. Peter Tarábek, PhD. a kol.
Názov úlohy: Špecifické výskumné úlohy NRL
Názov čiastkovej úlohy: Vývoj a aplikácia metód pasívneho vzorkovania
Interné číslo úlohy: 9091
Kód úlohy: 2.3.2
Gestor: Ing. Peter Bulák



Bratislava december/2019

Generálny riaditeľ ústavu:	Ing. Ľubica Kopčová, PhD.
Riaditeľ odboru:	RNDr. Jarmila Makovinská, CSc.
Vedúci oddelenia:	Ing. Katarína Šimovičová, PhD.
Zodpovedný riešiteľ:	Ing. Peter Tarábek, PhD.
Spoluriešiteľ:	Ing. Katarína Chalupková Ing. Linda Okšová Ing. Vladimír Roško Ing. Andrej Seman Ing. Monika Vicenová
Spolupracovníci:	Ing. Matej Badžgoň Mgr. Daniela Bartalská Mgr. Eva Figuliová Ing. Martin Hanuska Miloš Kollár Mgr. Mária Matulová RNDr. Zuzana Miháliková Ing. Marek Munka Ing. Miroslav Očadlík, PhD. Ing. Gabriela Polakovičová Ing. Marián Zeman
Externí spolupracovníci:	Doc. Ing. Branislav Vrána, PhD. Mgr. Adriana Cambelová Ing. Igor Dolejš, PhD.
Spolupracujúce externé organizácie:	Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí – RECETOX, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, ČR

Obsah

1	Úvod – Pasívne odbery v podzemných a v povrchových vodách	4
1.1	Odbery v podzemných vodách	8
1.2	Odbery v povrchových vodách	9
2	Ciele	11
3	Teoretická časť	12
4	Experimentálna časť	16
4.1	Príprava POCIS vzorkovačov pre odbery podzemných a povrchových vôd	16
4.1.1	Postup prípravy vzorkovačov POCIS	16
4.2	Aplikácia, spracovanie a analýza POCIS vzorkovačov a vzoriek podzemných vôd	17
4.2.1	Umiestnenie, expozícia a odber vzorkovačov vo vrtoch podzemných vôd	17
4.2.2	Extrakcia vzorkovačov POCIS	18
4.2.3	Príprava vzoriek podzemných vôd – bodové odbery	18
4.2.4	Analýza vzoriek z pasívnych a bodových odberov podzemných vôd	18
4.3	Aplikácia, spracovanie a analýza pasívnych vzorkovačov - trendy v povrchových vodách ...	19
4.3.1	Inštalácia, expozícia a odber vzorkovačov v povrchových vodách	19
4.3.2	Spracovanie vzoriek z pasívnych odberov povrchových vôd	21
4.3.3	Spracovanie DGT vzorkovačov z odberov v povrchových vodách	22
5	Výsledky a diskusia	23
5.1	Bodové odbery podzemných vôd v rokoch 2013-2018	23
5.2	Porovnanie pasívnych a bodových odberov podzemných vôd v rokoch 2013-2018	28
5.3	Analýza variability vzorkovacích rýchlostí v podzemných vodách	31
5.4	Porovnanie vzorkovacích rýchlostí R_{POCIS} a R_{SR} v podzemných vodách	35
5.5	Trendy koncentrácií v pasívnych vzorkovačoch z podzemných vôd	37
5.6	Monitorovanie dlhodobých trendov pomocou pasívneho vzorkovania	40
6	Záver	44
7	Literatúra	45

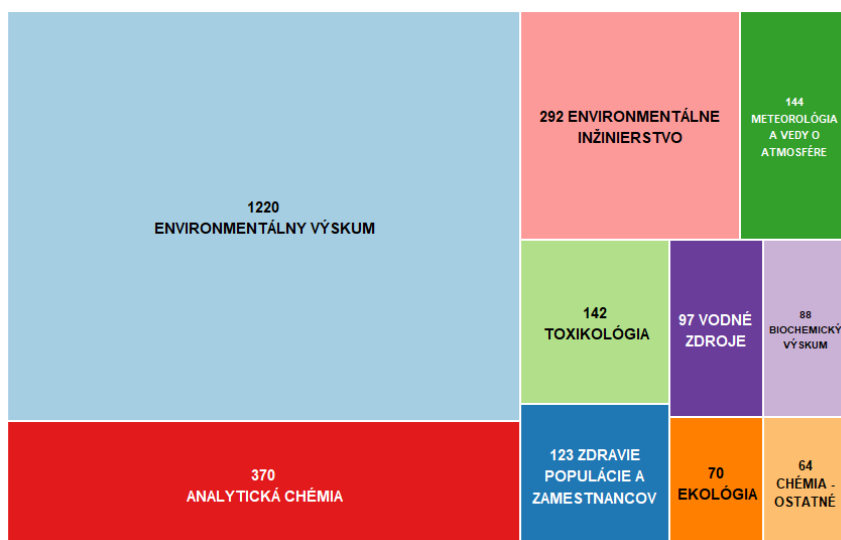
1 Úvod – Pasívne odbery v podzemných a v povrchových vodách

Pri monitorovaní kvality vôd, sa okrem tradičných spôsobov vzorkovania ako je bodový odber vody alebo odber sedimentov, stále viac využíva aj pasívny odber. Článok 18 smernice Európskej únie 2013/39/EU, ktorá dopĺňa a upravuje pôvodnú rámcovú smernicu o vode (RSV) 2000/60/EC, charakterizuje pasívne vzorkovanie ako inovatívnu metódu monitorovania, ktorá má potenciál uplatniť sa v budúcnosti a mala by sa preto rozvíjať.[1,2]

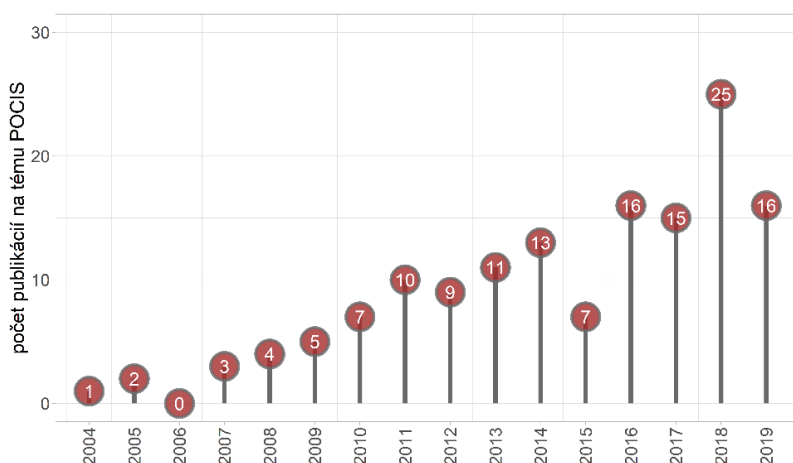
Usmerňujúci dokument číslo 19 Spoločnej implementačnej stratégie RSV, ktorý sa zaoberá odporúčaniami pre monitoring povrchových vôd, zahŕňa pasívne vzorkovanie medzi komplementárne metódy a upresňuje niekoľko ďalších podrobností, avšak bez konkrétnych návodov, no zdôrazňuje potrebu striktného dodržiavania protokolov pri použití pasívnych vzorkovačov.[3] Jedným z takýchto protokolov – noriem je aj medzinárodná norma ISO 5667-23, Návod pre pasívny odber vzoriek v povrchových vodách.[4] Aj početné zdroje v odbornej literatúre ako aj niekoľko workshopov, ktoré sa konali v pomerne nedávnej minulosti bolo venovaných potenciálnemu využitiu pasívneho vzorkovania ako podpornej techniky pri napĺňaní požiadaviek RSV.[5–16]

Prvé zmienky o pasívnom vzorkovaní sa v odbornej literatúre začínajú objavovať v 70. rokoch minulého storočia a týkajú sa prevažne vzorkovania plynov a pár z pohľadu bezpečnosti prostredia na pracovisku.[17–20] Pasívne vzorkovanie v kvapalnom prostredí má o niečo kratšiu históriu. Södergren použil koncom 80. rokov dialytické vrečko naplnené hexánom na akumuláciu lipofilných znečisťujúcich látok a vyjadril hypotézu, že takéto zariadenie sa môže použiť na predpovedanie resp. potvrdenie bioakumulačných mechanizmov v znečistenom vodnom prostredí.[21] Vývoj vzorkovača typu POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*), ktorý sa využíva aj na dosiahnutie cieľov tejto výskumnej práce, sa začína na prelome tisícročí vo výskumnom stredisku „Columbia Environmental Research Center“ v USA.[22] V súčasnosti sa v oblasti environmentálnej analýzy vo vodnom prostredí používa viac než 20 rôznych typov pasívnych vzorkovačov [23–26] a stále pribúdajú nové.[27–34] Rastúcu popularitu pasívneho vzorkovania dokumentujú aj štatistiky vývoja počtu publikovaných prác v prehľadových štúdiách,[24,25] ktoré majú jednoznačne stúpajúci trend. Našou vlastnou analýzou publikačnej činnosti v odbornej literatúre, ktorú sme uskutočnili s pomocou portálu „Web of Science“[35] sme získali výstupy, ktoré sú zobrazené na obrázkoch 1 a 2. Obrázok 1 ilustruje pomocou „stromovej mapy“ (*treemap*) množstvo publikovaných štúdií zameraných na pasívne vzorkovanie v období od 1979 do 2019 (28.12.). Jednotlivé polia svojou plochou zodpovedajú počtom publikácií v jednotlivých oblastiach vedy a výskumu. Oblasti, v ktorých

sa vyskytovalo menej ako 60 prác nie sú z dôvodu lepšej čitateľnosti uvedené. Jednotlivé oblasti sa nevyhnutne prelínajú, keďže celkový počet nájdených záznamov bol 1932. Jednoznačne dominujú oblasti výskumu životného prostredia a s ním spojenej chemickej analýzy. Aj integratívny vzorkovač pre polárne organické zlúčeniny, POCIS je témou v stále väčšom množstve odborných prác, ako je vidno na obrázku 2.



Obr. 1: 10 oblastí vedy a výskumu, v ktorých sa najviac publikujú práce zamerané na pasívne vzorkovanie. Plochy jednotlivých oblastí zodpovedajú počtu nájdených publikácií. Analýza na podklade informácií zo zdroja[35], vzťahuje sa na obdobie 1979 až 2019 (28.12.)



Obr. 2: Počet publikácií objavujúcich sa v odbornej literatúre na tému „POCIS“ a „pasívne vzorkovanie“ v rokoch 2004 až 2019, podľa [35], stav k 28.12.2019

Monitorovanie znečistenia vo vodnom prostredí sa spravidla opiera o analýzy na základe bodových odberov. V tomto prípade sa jeden bodový odber na jednom mieste a v jednom okamihu používa na charakterizáciu celého vodného útvaru, čo môže byť problematické z hľadiska interpretácie výsledkov a vyvodzovaní záverov.[36] Pri správnom type a konštrukcii s jasne definovanými a konštantnými vlastnosťami pasívneho vzorkovača je možné dosiahnuť nižšiu vnútornú variabilitu výsledkov koncentrácií znečisťujúcich látok, vyplývajúcich z expozície v prírodnom prostredí v porovnaní s bodovým odberom.[37] Toto však môže byť v praxi problematické dosiahnuť.[14]

Fluktuácie koncentrácií znečisťujúcich látok zapríčiňujú, že pri bodovom odbere vzoriek nebudú zachytené náhle výkyvy koncentrácií - vlny znečistenia, čo vedie k nesprávnemu vyhodnoteniu rizika. Jedným z riešení by bolo zvýšiť frekvenciu odberov, napríklad za pomoci automatických vzorkovacích zariadení, no takýto prístup je finančne nákladný a v mnohých prípadoch nepraktický, keďže je potrebné zabezpečiť zdroj energie a taktiež aj zaistiť odberové miesto proti poškodeniu zariadenia. Rovnako by s vyšším počtom vzoriek stúpili aj náklady na transport, úpravu a samotnú analýzu odobratých vzoriek. Takéto zariadenia sa preto používajú len zriedka v programoch monitorovania.[24,38] Pasívne vzorkovače naproti tomu nevyžadujú zdroj energie, no riziko vandalizmu existuje aj pri použití pasívnych vzorkovačov, najmä v prípadoch, keď nie je možné tieto zariadenia úplne – vrátane uchytenia ponoriť pod hladinu vzorkovaného vodného útvaru. Zabezpečenie vzorkovača proti poškodeniu je kľúčové pre úspešnosť celého pasívneho odberu, v opačnom prípade hrozí čiastočná alebo aj úplná strata výsledkov.[23,39,40] Vyššie spomínané epizodické, krátkotrvajúce vlny znečistenia, zapríčinené napríklad nárazovými emisiami polutantov z priemyslu alebo z poľnohospodárstva, by mali byť zachytené pasívnym vzorkovačom, keďže počas jeho expozície dochádza ku kontinuálnej extrakcii sledovaných látok z vody. [36,41] Samotný náhly nárast a následný pokles koncentrácie sledovanej látky v čase síce nebude zaznamenaný vo vzorkovači ako epizodická udalosť, avšak takáto udalosť by sa mala prejaviť na zvýšenej „časovo váženej“ koncentrácii („*time-weighted average*“ - TWA).[42,43] V závislosti od konštrukcie vzorkovača, doby expozície a podmienok počas expozície pracuje vzorkovač v tzv. kinetickom režime, kedy dochádza ku kontinuálnemu nárastu koncentrácie vzorkovaných látok v aktívnej fáze vzorkovača alebo sa nachádza v rovnovážnom stave so vzorkovaným médiom – vtedy nereprezentuje úroveň znečistenia počas celej doby expozície, ale odráža aktuálny stav znečistenia.[24,44,45]

Mnohé znečisťujúce látky sa nachádzajú vo vodnom prostredí len v stopových množstvách, no aj takéto nízke koncentrácie majú potenciál pôsobiť toxicky na vodné organizmy alebo na

človeka.[46] V závislosti od dostupnosti citlivej analytickej techniky a príslušných analytických metód je potom v niektorých prípadoch nevyhnutné vzorky zakoncentrovať, prípadne čistiť vhodnou technikou predúpravy. Pasívne vzorkovanie kombinuje odber vzorky a predúpravu resp. zakoncentrovanie do jediného kroku priamo v mieste odberu.[47,48] Tým odpadajú náklady na transport veľkých objemov vzoriek vody, ako aj náklady na predúpravu a zakoncentrovanie analytov vo vzorkách. Výhodou pasívneho vzorkovania je aj zaznamenanie bio-dostupnej, vo vode rozpustenej frakcie polutantov, ktorá je relevantná pre predikciu osudu látok v životnom prostredí, keďže metóda pasívneho vzorkovania je analogická s javom bio-koncentrácie polutantov z vody do živých organizmov.[36]

Podľa RSV sa má pri bodových odberoch uplatňovať analýza celej, nefiltrovannej vzorky vody, aby sa analýzou zachytilo aj množstvo znečisťujúcich látok viazaných na pevné častice – plaveninu.[1] Vo vode rozpustená frakcia polutantov však predstavuje z hľadiska bio-dostupnosti väčšie riziko.[37,49] Navzorkované analyty by po ukončení expozície taktiež mali byť vo vzorkovači ochránené proti rozkladu a kontaminácii počas prevozu a skladovania.[50] Oproti bio-monitoringu, kde sa znečistenie vo vodnom prostredí posudzuje na základe chemickej analýzy vzoriek vodných organizmov majú pasívne vzorkovače navyše tú výhodu, že v nich nedochádza k metabolizmu resp. aktívnemu vylučovaniu.[51] Za zmienku stojí aj zvyčajná jednoduchosť konštrukcie, pomerná finančná nenáročnosť týchto zariadení a ich prevádzka bez nutnosti dohľadu.[25]

Podstatne širšiemu uplatneniu pasívneho vzorkovania v programoch monitorovania pravdepodobne bránia niektoré nevýhody, ktoré táto technika so sebou prináša. Predovšetkým je to vplyv podmienok v teréne počas expozície pasívneho vzorkovača na vzorkovacie rýchlosti (R_s), ktorá je kľúčovým parametrom pokiaľ ide o výpočet TWA.[12] Aj približný odhad vzorkovacej rýchlosti môže byť problematický, najmä v prípade vzorkovačov pre polárne a hydrofilné látky.[52,53] Použitie rôznych typov vzorkovačov, úpravy vzorky a analytickej techniky v rôznych laboratóriách taktiež vstupuje ako dôležitý faktor celkovej neistoty stanovenia.[14] Najnovší výskum v oblasti pasívnych vzorkovačov a špeciálne ich kalibrácie však naznačuje pozitívny trend vo vývoji tejto techniky a taktiež poukazuje na možnosť intenzívnejšieho využívania pri monitorovaní znečistenia vo vodnom prostredí. [30,37,54–61]

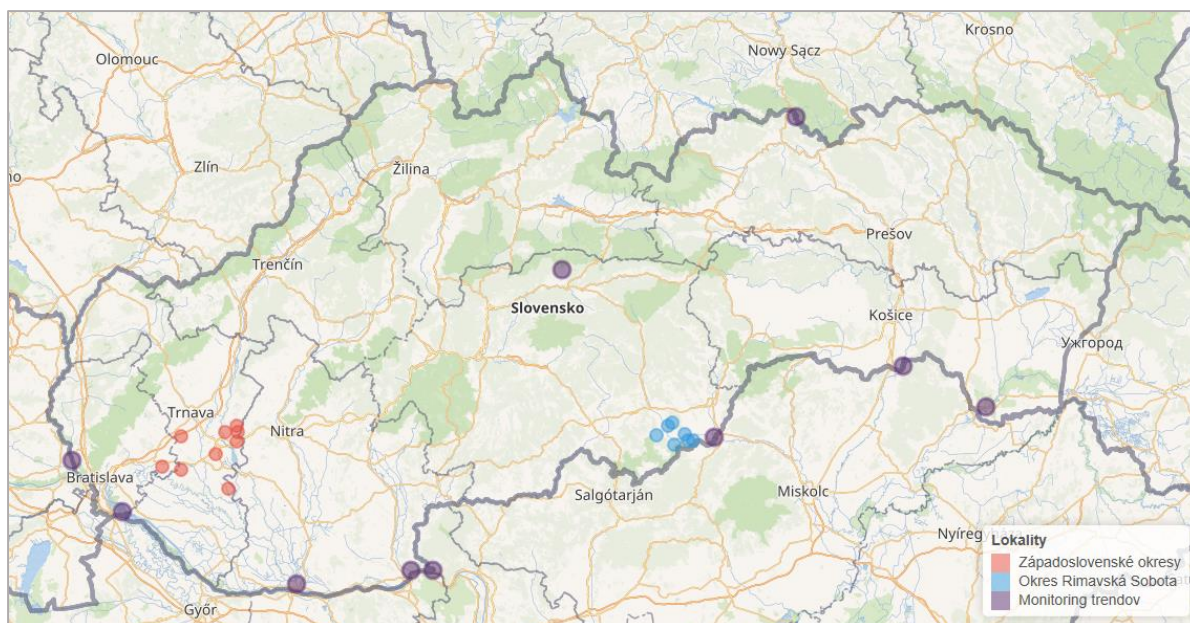
1.1 Odbery v podzemných vodách

V rámci prác na výskumnej úlohe „Vývoj a aplikácia metód pasívneho vzorkovania“ sa uskutočnila séria pasívnych odberov vzoriek podzemných vôd pomocou vzorkovačov POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) na 7 lokalitách v okrese Rimavská Sobota (Martinová, Chrámec, Janice, Drňa, Pavlovce, Gortva a Belín) a 9 lokalitách v okresoch Galanta, Trnava a Senec (Jánovce, Kostolná pri Dunaji, Slovenská Nová Ves, Zemianske Sady, Pata, Pusté Sady, Vinohrady nad Váhom, Gáň a Dolné Saliby). Geografická poloha odberových miest je vyznačená na obrázku 3. Doba umiestnenia (expozície) pasívneho vzorkovača bola v priemere cca. 30 dní. Ku každému pasívnemu odberu prislúchali aj dva bodové odbery podzemnej vody – vždy na začiatku a na konci expozície. Takýto postup má za cieľ umožniť semikvantitatívne porovnanie výsledkov koncentrácií sledovaných znečisťujúcich látok v podzemných vodách získaných pomocou pasívnych a bodových odberov a overiť tak funkciu, možnosti a limitácie použitej metodiky odberov. Podobné štúdie sa v nedávnej minulosti s úspechom uskutočnili vo Francúzsku na vzorkách povrchových ako aj podzemných vôd.[54,62–65] U sledovaných látok sa jedná v zásade o polárne pesticídy, pričom mnohé z nich sú zaradené medzi prioritné látky podľa smernice 2013/39/EU [1] (alachlor, atrazín, diuron, isoproturon, simazin a od roku 2013 aj terbutryn). Okrem toho sa sledoval aj výskyt degradačných produktov (desisopropyl atrazin - DIPA, desetylatrazin - DEA,alachlor etánsulfónová kyselina/ESA a iné), pretože ich koncentrácie vo vzorkách umožňujú vytvoriť si celkový obraz o znečistení v danej lokalite, keďže mnohé zo spomínaných látok podliehajú biodegradácii, fotodegradácii atď. Okrem toho, podľa prílohy č.1 Zákona o vodách 364/2004 Z. z., ktorá ustanovuje normy kvality podzemných vôd sa na príslušné degradačné produkty pesticídov vzťahuje rovnaký zákonný limit koncentrácie ako pre pôvodné aktívne látky.[66] V rokoch 2010 a 2013 prebehli po dve kampane – jarná a jesenná, pre tieto sú k dispozícii v súčasnosti výsledky analýz pomocou LC-MS (pasívne vzorkovače) resp. SPE-LC-MS (bodové odbery). V rokoch 2014 až 2018 taktiež prebehli vždy dve vzorkovacie kampane, jarná a jesenná na rovnakých lokalitách ako v 2013. Analýzy prebehli už na základe aktualizovaného zoznamu pesticídov, ktoré boli klasifikované ako relevantné vo vzťahu k podzemným vodám v SR (terbutylazin, chlorsulfuron, propiconazol, prochloraz, prometryn, isoproturon, cyproconazol, chlortoluron, carbendazim, terbutryn, dimethenamid-p, propazin, dimetachlor, matazachlor, atrazín,alachlor, simazin, nicosulfuron, MCPA, clopyralid a degradačné produkty, desetylterbutylazin, desisopropylatrazin, desetylatrazin aalachlor-ESA). Zo spomínaných odberových kampaní sú v súčasnej dobe k dispozícii výsledky za rok 2010 (jar,

jeseň – bez lokalít v o. R. Sobota) a roky 2013 až 2018 vždy po dva odbery za rok (jar, jeseň). Odberovú kampaň v roku 2010 považujeme za pilotnú a výsledky analýz nie sú zahrnuté do tejto záverečnej správy. Tieto výsledky sú však k dispozícii v priebežných správach z rokov 2015-2018.[67] V rokoch 2011 a 2012 neprebehlo pasívne vzorkovanie. Výsledky analýz pasívnych vzorkovačov sa uvádzajú v jednotkách ng/vzorkovač. Naproti tomu, výsledné koncentrácie analytov pri bodových odberoch sa uvádzajú v mikrogramoch príp. nanogramoch na liter vody. Priame porovnanie výsledkov pasívneho a bodového vzorkovania polárnych látok vzorkovačmi typu POCIS nie je možné, keďže ako je uvedené vyššie v úvode, významnú rolu pri akumulácii vzorkovaných látok zohráva vzorkovacia rýchlosť (R_s) a jej presná hodnota z princípu nie je vopred známa. Úvahám o možnom prepočte koncentrácií sledovaných látok v pasívnych vzorkovačoch na koncentráciu TWA sa venujeme nižšie v kapitole *Výsledky a diskusia*.

1.2 Odbery v povrchových vodách

V rámci monitorovania dlhodobých trendov znečistenia sa používajú pasívne vzorkovače ako doplnková vzorkovacia metóda k odberom sedimentov a vodných organizmov (biota). Monitoruje sa znečistenie ťažkými kovmi, polárnymi aj nepolárnymi organickými látkami, ktoré majú tendenciu akumulovať sa v sedimente alebo v živých organizmoch (zoznam podľa 2013/39/EU a NV SR 167/2015 Z.z.)[1,68] na deviatich pohraničných a jednej referenčnej lokalite. Boli vybrané nasledovné lokality: Devínska Nová Ves (Morava), Čunovo (Dunaj), Komárno (Váh), Kamenica nad Hronom (Hron), Chľaba (Ipel'), Lenartovce (Slaná), Milhošť (Hornád), Streda nad Bodrogom (Bodrog), Medzibrodie (Poprad), Dolná Lehota (Vajskovský potok). Geografická poloha týchto odberových miest je vyznačená na mape na obrázku 3. Na vzorkovanie kadmia, olova a ortuti sa používajú gélové vzorkovače s tenkým filmom (DGT), na vzorkovanie nepolárnych látok polopriepustné membránové vzorkovače naplnené trioleínom (SPMD) alebo plátky zo silikónovej gumy (Altesil SR – od r. 2017) a na polárne látky (PFOS) už spomínané vzorkovače POCIS. Analýza vzorkovačov SPMD, SR a POCIS sa po dohode vykonáva na Masarykovej Univerzite v Brne. Výsledky z analýz vzorkovačov POCIS sú v súčasnosti k dispozícii len za rok 2014 a sú uvedené v priebežnej správe k tejto výskumnej úlohe.[67] Výsledky z analýz vzorkovačov SPMD sú v súčasnosti k dispozícii za roky 2014 a 2016. V roku 2015 vzorkovanie z technických príčin neprebehlo. Za rok 2017 a 2018 boli rovnako odobraté vzorky pasívnym odberom ako v roku 2016 (s náhradou SPMD za SR) a pripravuje sa ich analýza. Ťažké kovy vo výluhoch zo vzorkovačov DGT sa analyzovali na VÚVH a výsledky sú k dispozícii pre kadmium (Cd) a olovo (Pb).



Obr. 3: Mapa Slovenska s vyznačenými odberovými miestami podzemných vôd (Západoslovenské okresy, okres R. Sobota) a povrchových vôd (Monitoring trendov)

2 Ciele

Pasívny odber vzoriek podzemných vôd umožňuje získať komplementárny obraz znečistenia v porovnaní s bodovými odbermi, keďže použité pasívne vzorkovače pracujú v integratívnom móde. Takto je možné zachytiť pomocou pasívneho vzorkovača v danom odberovom období aj nízke koncentrácie polutantov, ako aj akútne – krátkodobý stav znečistenia, ktorý nie je možné postrehnúť bodovým odberom. Preto sa bodové a pasívne odbery uskutočňujú paralelne a výsledky sa následne porovnávajú. Takéto porovnanie by za určitých podmienok malo okrem iného umožniť výpočet alebo aspoň odhad aktuálnej vzorkovacej rýchlosti (R_S). Má sa pri tom zistiť najmä variabilita príp. trendy vývoja vzorkovacích rýchlostí v reálnych podmienkach. Prezentovaná výskumná úloha má za cieľ okrem toho preskúmať aké sú možnosti a limitácie použitej metódy pasívneho vzorkovania s ohľadom na kvantitatívne stanovenie, resp. prepočet na TWA koncentrácie znečisťujúcich látok vo vode. Tam, kde bodový odber a príslušná analytická metóda neposkytujú dostatočnú citlivosť, dôsledkom čoho sú chýbajúce údaje, môže pasívny odber poskytnúť doplňujúcu informáciu o vývoji úrovne znečistenia v predmetnej lokalite v čase. Za týmto účelom sa využije vzorkovacia rýchlosť zistená z predchádzajúcich období, kedy boli k dispozícii údaje z pasívnych aj bodových odberov.

Ďalším čiastkovým cieľom v rámci prezentovanej výskumnej úlohy je monitorovanie trendov znečistenia povrchových vôd pomocou pasívneho vzorkovania. Keďže odber a taktiež aj analýza vzorkovačov predstavujú z technického hľadiska nemalú výzvu je potrebné priebežne optimalizovať používané pracovné postupy. Vzorkovače v teréne bývajú často vystavené nepriaznivým vplyvom počasia a povodňových stavov ako aj obeťami vandalizmu. Z týchto dôvodov je potrebné prispôbovať spôsob upevnenia vzorkovačov, príp. ich dizajn, aby sa znížilo riziko poškodenia pri zachovaní účinnosti vzorkovania. Takáto úprava vzorkovacej metodiky je potom jedným z cieľov tejto výskumnej úlohy.

3 Teoretická časť

Všeobecne možno za pasívne vzorkovanie považovať akúkoľvek vzorkovaciu techniku založenú na voľnom toku molekúl analytu zo vzorkovaného média do zberného média (akumulačnej fázy), pričom tento tok je spôsobený rozdielom chemických potenciálov analytu vo vzorkovanom a v zbernom médiu.[24,47] Inými slovami molekuly analytu majú vyššiu afinitu k zbernému médiu - pasívnemu vzorkovaču, ako k vzorkovanému médiu (voda, vzduch...), preto majú tendenciu akumulovať sa, a tým sa v istom momente počas expozície dosahuje stav, že na objemovú jednotku vzorkovača pripadá podstatne viac molekúl analytu ako na objemovú jednotku vzorkovaného média. Efekt kontinuálnej akumulácie má potom opodstatnenie v takých prípadoch, kedy sa analyt nachádza vo vzorkovanom médiu v stopových množstvách, alebo jeho koncentrácia kolíše v čase.

Veľká väčšina používaných pasívnych vzorkovačov sa skladá z dvoch základných častí, a to je aktívna fáza vzorkovača (rozpúšťadlo, polymérna fáza, adsorbent) a bariéra voči difúzii, ktorá aktívnu fázu obklopuje a zabraňuje tak úniku aktívnej fázy do prostredia a tiež spomaľuje transport látky, ktorý je potom riadený difúziou. Tieto bariéry môžu byť vo forme polymérnej membrány alebo plastového vrečka a podobne.[23,24] Do popredia sa však v poslednej dobe dostávajú aj vzorkovače, u ktorých je polymérna aktívna (prijímajúca) fáza už od výroby vytvarovaná do formy pomerne pevného disku a odpadá tak potreba dodatočnej membrány ako difúznej bariéry. Takýto jednoduchý dizajn by mal pomôcť minimalizovať variabilitu výsledkov získaných pri expozícii vzorkovačov.[69]

Pasívne vzorkovače založené na rozdeľovaní látok medzi dve fázy („*partition based*“ PB-vzorkovače) akumulujú hydrofóbne látky z vody z dôvodu oveľa lepšej rozpustnosti takýchto látok v aktívnej fáze vzorkovača (rozpúšťadlo, polymér, lipid) v porovnaní s vodou. V dôsledku toho sa hydrofóbne látky s nízkou rozpustnosťou vo vode akumulujú v PB-vzorkovači, čo robí z pasívneho odberu vzoriek metódu vhodnú na monitorovanie výskytu znečisťujúcich látok vo vodnej fáze.[70] PB-vzorkovače sú vyrobené z hydrofóbneho polymérneho materiálu s vysokou permeabilitou pre vzorkované zlúčeniny, ako je napríklad nízko-hustotný polyetylén (LDPE) naplnený lipidmi (semipermeabilné membránové zariadenia, SPMD)[71] alebo bez lipidu [72], silikónová guma, t.j., polydimetylsiloxán (PDMS)[40] a polyoxymetylén [73].

Keď pasívny vzorkovač počas expozície dosiahne rovnováhu s okolitou vodou, údaje (koncentrácie) z odberov na rôznych miestach alebo v rôznych obdobiach sú v zásade priamo porovnateľné a umožňujú zmapovanie koncentračných gradientov alebo získanie časových trendov. Rovnovážne koncentrácie v PB-vzorkovačoch sa však častejšie využívajú na

odhadnutie koncentrácií rozpustených látok vo vodnej fáze (C_w) na základe rozdeľovacieho koeficientu vzorkovač-voda (K_{PW}). Tento prístup sa aplikuje pri hydrofóbných látkach, u ktorých $\log K_{PW}$ je väčšie než 5, a ktoré nedosahujú rovnováhu počas zvyčajnej doby expozície (2 až 8 týždňov). Pre tieto hydrofóbnejšie látky je kapacita vzorkovača väčšia, než je množstvo akumulované z daného objemu vody extrahovaného vzorkovačom počas expozície. Následne odhadovaná hodnota C_w závisí od *in-situ* odhadu objemu vody extrahovaného PB-vzorkovačom počas expozície. Tento objem (alebo vzorkovacia rýchlosť, vyjadrená za časovú jednotku - R_s) je odvodený z uvoľňovania vybraných látok (výkonové referenčné látky, *Performance Reference Compounds* - PRC), ktoré sa pridávajú do PB-vzorkovača pred expozíciou. Takto sa určuje rýchlosť uvoľňovania, kontrolovaná difúziou cez vodnú hraničnú vrstvu na povrchu (membrány) vzorkovača. Rýchlostná konštanta prvého poriadku uvoľňovania látky pri daných podmienkach vzorkovania (teplota, pH, turbulencia) sa používa na výpočet vzorkovacej rýchlosti (rovnica 1). Následne môže byť aj C_w odhadnutá v situáciách, kedy sa nedosahuje rovnováha.[71,74] Boli vyvinuté modely, ktoré zohľadňujú vlastnosti zlúčenín pri výpočte vzorkovacích rýchlostí,[75] ako aj metódy zamerané na odhad vzorkovacích rýchlostí.[76]

Predpokladá sa, že neistoty výsledkov získaných aplikáciou PB-vzorkovačov sa pohybujú okolo faktoru 2 v závislosti od úrovne skúseností laboratória.[77] Rôzne aspekty neistôt sú diskutované aj v práci od Lohmann a kol.[78] Norma ISO 5667-23 [4] špecifikuje postupy na stanovenie časovo váženého priemeru koncentrácií (TWA) a rovnovážnych koncentrácií rozpustených organických, organokovových a anorganických látok vrátane kovov v povrchových vodách pasívnym odberom vzoriek s následnou chemickou analýzou.[70]

Okrem pasívnych vzorkovačov, ktoré pracujú na báze absorpcie, existujú aj vzorkovače založené na adsorpcii. Tieto majú tendenciu akumulovať viac hydrofilných organických látok, ako sú pesticídy, farmaceutiká, perfluorované zlúčeniny a pod. Avšak proces adsorpcie ešte nie je dobre pochopený, takže prenos kalibrácie vzorkovača z laboratória do terénu podlieha väčšej neistote.[53] Napriek nedostatkom môžu vzorkovače založené na adsorpcii poskytnúť hodnotné výsledky v súvislosti so skríningu látok alebo by mohli slúžiť tiež ako alternatívna metóda v situáciách, keď klasické prístupy monitorovania nemajú vyhovujúce limity detekcie.[70]

Proces akumulácie látok vo vzorkovači sa riadi už spomínanou kinetikou prvého poriadku:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

C_s je koncentrácia vzorkovanej látky vo vzorkovači, C_w je koncentrácia vo vode, k_1 a k_2 sú rýchlostné konštanty akumulácie a uvoľňovania látok zo vzorkovača. V stave termodynamickej rovnováhy ($t \rightarrow \infty$) sa rovnica 1 redukuje na:

$$C_S = C_W \frac{k_1}{k_2} = C_W K_{PW} \quad (2)$$

Znalosť rozdeľovacieho koeficientu K_{PW} potom umožňuje výpočet koncentrácie látok vo vode zo známej koncentrácie vo vzorkovači v stave rovnováhy. Prehľad rovnovážnych pasívnych vzorkovačov poskytuje štúdia od Mayer a kol.[79]

V lineárnej fáze kinetického režimu odberu sa predpokladá, že rýchlosť prenosu látky do aktívnej fázy je priamo úmerná rozdielu medzi chemickou aktivitou polutantu vo vodnej fáze a v aktívnej prijímacej fáze vzorkovača. V počiatkovej fáze expozície vzorkovača je miera desorpcie analytu z prijímacej fázy do vody zanedbateľná, vzorkovač pracuje v režime lineárnej absorpcie a rovnica (1) sa redukuje na:

$$C_S(t) = C_W k_1 t \quad (3)$$

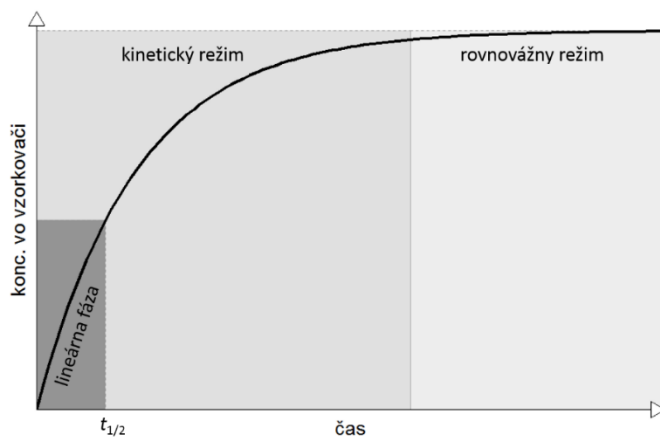
Ak by sme počítali namiesto s rýchlostnou konštantou so vzorkovacou rýchlosťou, rovnica 3 by nadobudla tvar:

$$M_S(t) = C_W R_S t \quad (4)$$

kde $M_S(t)$ je hmotnosť analytu akumulovaná v prijímacej fáze za čas t . [24] Po vyjadrení vzorkovacej rýchlosti dostávame:

$$R_S = M_S(t)/C_W t \quad (5)$$

Vývoj koncentrácie analytu vo vzorkovači počas expozície vo vzorkovanom médiu je znázornený na obrázku 4. Na začiatku expozície je koncentrácia nulová, s časom narastá najprv približne lineárne, až po čas $t_{1/2}$, kedy sa vyčerpá asi polovica sorpčnej kapacity vzorkovača za daných podmienok, potom sa proces spomalí (kinetický režim) a nakoniec sa koncentrácia ustáli na konštantnej – rovnovážnej hodnote. Vtedy už vzorkovač pracuje v rovnovážnom režime a odráža tak aktuálny stav vo vzorkovanom médiu.[79]



Obr. 4: Koncentrácia látok extrahovaných zo vzorkovaného média v pasívnom vzorkovači ako funkcia doby expozície.

Ak sa expozícia pasívneho vzorkovača ukončí ešte v rámci lineárnej fázy, je možný prepočet koncentrácie analytov vo vzorkovači na koncentráciu (časovo váženú - TWA) vo vzorkovanom médiu. Na tento účel je potrebné poznať vzorkovaciu rýchlosť (podľa rovnice 4). Existuje celý rad faktorov, ktoré majú vplyv na vzorkovaciu rýchlosť počas expozície: pH, teplota, obsah solí vo vzorkovanom médiu, obrastanie vodnými mikroorganizmami, ako aj rýchlosť prúdenia a hydrodynamické podmienky (turbulentné prúdenie).[30,61,80,81] Niektoré z týchto podmienok sa ťažko simulujú v laboratórnych podmienkach – obrastanie mikroorganizmami, hydrodynamické podmienky totožné s tými v teréne a pod.

Na kalibráciu pasívnych vzorkovačov, za účelom získania vzorkovacej rýchlosti, aktuálnej počas expozície, sa často využívajú vyššie spomínané výkonové referenčné látky – PRC. Pritom sa predpokladá, že kinetika ich vyplavovania zo vzorkovača je zrkadlovým obrazom akumuláčnej krivky. PRC je takto akýmsi vnútorným štandardom kinetiky akumulácie.[82] Kalibrácia pasívnych vzorkovačov *in-situ*, teda priamo v mieste odberu počas expozície pomocou PRC látok sa ukázala ako pomerne úspešná metóda kvantifikácie extrahovaných analytov v prípade adsorpčných vzorkovačov (SPMD, PDMS).[77,82–84]

V prípade adsorpčných vzorkovačov existuje viacero vedeckých prác zameraných na štúdium možností aplikácie PRC látok,[58,85–90] avšak spoľahlivosť takéhoto prístupu ostáva naďalej otázná.[52,91] Využitie monitorovania toku priamo v mieste odberu počas expozície (*in-situ*) poukazuje na ďalšie možnosti korekcie vzorkovacej rýchlosti (R_s) vzhľadom na hydrodynamické podmienky.[87,92,93] Keďže procesy akumulácie látok zo vzorkovaného média a desorpcie PRC z aktívnej fázy vzorkovača nemožno v prípade adsorpčných vzorkovačov vo všeobecnosti považovať za izotropné, v rámci tejto výskumnej úlohy sme upustili od ich využitia pre odbery podzemných vôd. Namiesto toho sme zvolili postup paralelného uloženia PB-vzorkovača (silikónová guma - SR s rovnakou aktívnou plochou pre expozíciu ako POCIS) obohateného o PRC spolu so vzorkovačom typu POCIS (adsorpčný vzorkovač) do jedného vrtu v tom istom čase. Ak je totiž vzorkovacia rýchlosť riadená transportom látky v medznej vodnej difúznej vrstve je citlivá na zmeny prúdenia vody. V prípade, že v oboch typoch vzorkovačov je akumulácia kontrolovaná difúziou v spomínanej medznej vodnej vrstve, z kinetiky eliminácie PRC z PB-vzorkovača je možné odhadnúť i vzorkovaciu rýchlosť pre adsorpčný vzorkovač.[94]

4 Experimentálna časť

4.1 Príprava POCIS vzorkovačov pre odbery podzemných a povrchových vôd

Vzorkovače POCIS (obr. 5) obsahujú sorbent Oasis[®] HLB uzavretý medzi dvoma polyéter sulfónovými (PES/Supor) membránami. Molekuly kopolyméru Oasis[®] HLB sa skladajú z polárnych (N-vinylpyrolidón) aj nepolárnych (m-divinylbenzén) štruktúrnych podjednotiek, a preto je tento sorbent obzvlášť vhodný pre vzorkovanie širokého spektra organických látok. Zariadenia sa kompletujú priamo na NRL VÚVH.

4.1.1 Postup prípravy vzorkovačov POCIS

Sorbent Oasis[®] HLB sa získal z SPE kartuše od firmy Waters. Sorbent sa preniesol do 150 ml kadičky, dvakrát sa premyl 50 ml metanolu, ktorý sa po usadení sorbentu dekantoval. Následne sa sorbent resuspendoval v 100 ml dichlórmetánu v 150 mL guľatej sklenej banke so zábrusom. Dichlórmetán sa odparil na rotačnej vákuovej odparke dosucha. Sorbent sa pred použitím skladoval pri laboratórnej teplote uzavretý v sklenej vzorkovnici.

Na prípravu vzorkovačov sa navážilo 126 mg čistého suchého sorbentu Oasis[®] HLB na membránu Supor s priemerom 47 mm, položenú na oceľovom prstencovom držiaku. Následne sa vrstva sorbentu zvrchu zakryla druhou vrstvou membrány Supor a priložila sa druhým prstencovým držiakom. Vzorkovač sa uzavrel troma skrutkami z nehrdzavejúcej ocele, umiestnenými po obvode vzorkovača (obr. 5). Vzorkovače sa pred použitím zabalili do hliníkovej fólie a skladovali sa pri -20°C. Vzorkovač predstavuje zmenšenú verziu komerčne dostupného vzorkovača POCIS, so zachovaním štandardného pomeru plochy vzorkovača na jednotku hmotnosti sorbentu (180 cm²/g). Aktívna plocha vzorkovača je 22.7 cm². Štandardné vzorkovače POCIS, ktoré sa najčastejšie používajú pre monitoring životného prostredia [95] sa ukázali pre našu štúdiu ako nepoužiteľné, nakoľko maximálny vnútorný priemer vrtov (70 mm) je menší ako vonkajší priemer týchto vzorkovačov. Preto sme boli nútení navrhnuť modifikáciu vzorkovačov so zmenšeným priemerom. Ako kompromis sme navrhli prstencové držiaky vzorkovača s vonkajším priemerom 50 mm. Takéto prstencové držiaky na vzorkovače sme dali následne vyrobiť z inertného materiálu (nehrdzavejúca oceľ). Ich použitie v terénnej kampani sa veľmi dobre osvedčilo.

Rovnakým spôsobom, ako je opísané vyššie sa pripravili aj vzorkovače POCIS so štandardnými rozmermi (aktívna plocha 41 cm²) a množstvom sorbentu (220 mg) pre potreby monitorovania trendov v povrchových vodách.



Obr. 5 Vzorkovač POCIS, aký sa používa pre extrakciu podzemných vôd a jeho inštalácia do vrtu.

4.2 Aplikácia, spracovanie a analýza POCIS vzorkovačov a vzoriek podzemných vôd

4.2.1 Umiestnenie, expozícia a odber vzorkovačov vo vrtoch podzemných vôd

V deň začiatku expozície sa pasívne vzorkovače transportovali na miesto expozície v chladiacom boxe. V sledovanom vrte sa najprv zamerala hĺbka vrtu a hladiny podzemnej vody. Následne sa zmerali parametre podzemnej vody (teplota, pH, rozpustený kyslík a vodivosť) a čerpadlom sa odobrala vzorka vody na stanovenie pesticídov do 500 ml polykarbonátovej vzorkovnice. Potom sa do vrtu umiestnili vzorkovače a vrt sa uzamkol, aby sa zabránilo neoprávnenej manipulácii s vzorkovačmi počas ich expozície. Vzorkovače sa priviazali na silonové lanko a spustili sa na ňom do úzkoprofilového vrtu tak, aby hĺbka umiestnenia vzorkovačov vo vrte bola minimálne 1 m pod hladinou podzemnej vody a zároveň v hĺbke, kde je rúra vrtu perforovaná (filter), aby podzemná voda, ktorá počas umiestnenia vzorkovača prúdi v objeme vrtu, obmývala pasívne vzorkovače. Do každého vrtu sa umiestnili dva vzorkovače POCIS. Ku každej kampani prislúcha niekoľko kontrolných vzoriek – slepých pokusov, aby sa zistila prípadná kontaminácia vzoriek v laboratóriu alebo v teréne. Okrem toho sa pri jesennom odbere 2017 a 2018 paralelne inštalovali aj krúžky zo silikónovej gumy (Altesil SR) nasiaknuté roztokom značkových látok PCB. Takýto postup má slúžiť na zistenie vzorkovacích rýchlostí „*in-situ*“. Po mesačnej expozícii sa vzorkovače vytiahli z vrtu. Opätovne sa zmerali parametre podzemnej vody (teplota, pH, rozpustený kyslík a vodivosť) a čerpadlom sa odobrala vzorka vody na stanovenie pesticídov do 500 ml polykarbonátovej vzorkovnice. Vzorkovače boli skontrolované na mechanické poškodenie a rozsah vytvoreného biofilmu. Následne boli zabalené do hliníkovej fólie a transportované do laboratória v prenosnom chladiacom boxe. Vzorky vody z bodových odberov boli fixované roztokom azidu sodného a transportované do laboratória v chladiacom boxe.

4.2.2 Extrakcia vzorkovačov POCIS

V laboratóriu sa vzorkovač otvoril uvoľnením troch skrutiek na obvode. Polyétersulfónová membrána sa odchýlila a sorbent sa niekoľkými ml vody pomocou Pasteurovej pipety a lievika zmyl kvantitatívne do prázdnej čistej SPE kartuše. Membrána sa neanalyzovala. Následne sa podtlakom sorbent v kartuši niekoľko minút vysušil prúdom vzduchu. Analyty sa eluovali zo sorbentu 2×3 ml zmesou metanol/dichlórmetán 1/1 v/v do kalibrovanej sklenej skúmavky. Extrakt sa následne odparil prúdom čistého vzduchu do sucha. Do sucha odparené extrakty sa rozpustili za pomoci ultrazvuku v roztoku so zložením: 5% (v/v) acetonitril, voda, 0.04% (v/v) kyseliny octovej. Konečný objem vzorky sa upravil na 1 mL. Rozpustený extrakt sa preliat do eppendorf-skúmavky a odstredil na centrifúge 10 min. Supernatant odstredeného extraktu sa preniesol mikropipetou do LC-MS vialiek na analýzu.

4.2.3 Príprava vzoriek podzemných vôd – bodové odbery

Na zakoncentrovanie odobratých vzoriek podzemnej vody (r. 2013) sa použila metóda SPE (Solid Phase Extraction), pričom záver samotnej extrakcie (elúcia) a konečná úprava vzorky prebehli rovnako ako v prípade pasívnych vzorkovačov. Vzorky bodových odberov podzemných vôd v r. 2014-2018 sa upravovali bez predchádzajúcej SPE - priamy nástrek s prídavkom 0.04% (v/v) kyseliny octovej na úpravu pH.

4.2.4 Analýza vzoriek z pasívnych a bodových odberov podzemných vôd

Analýza všetkých vzoriek podzemných vôd (bodové a pasívne odbery) sa uskutočnila na prístroji Agilent 1200 s hmotnostným detektorom MSD Trap XCT Plus. Na separáciu zmesí vo vodnom roztoku sa použil vysokoúčinný kvapalinový chromatograf Agilent 1200 skladajúci sa z nasledovných modulov: vákuový degaser G1379B, binárna pumpa G1312A, autosampler G1329A s termostatom G1330B, kolónová jednotka G1316A. Samotná chromatografická separácia sa uskutočnila na kolóne KINETEX™ od firmy *phenomenex* s rozmermi 100 × 2,1 mm s priemerom častíc 2,6 μm. Na dosiahnutie nízkeho vákua je predradená rotačná pumpa EDWARDS E1M18. Vysoká čistota (až 99,5 %) dusíka ako sušiaceho a rozprašovacieho plynu sa dosahuje zapojením dusíkového generátora N2-14 firmy Parker Balston, ktorý je napájaný kompresorom na výrobu stlačeného vzduchu. Pre ionizáciu látok s rôznou polaritou a molekulovou hmotnosťou sa použil iónový zdroj: pneumatically podporovaný elektrosprej pracujúci pri atmosferickom tlaku (API-ESI). Celý systém LC-MS je ovládaný softvérom Agilent ChemStation s integrovaným modulom MSD Trap Control pre ovládanie MS detektora. Stanovenie sa uskutočnilo metódou štandardného prídavku, pričom každému analytu prislúchal

osobitný hmotnostný prechod, aby sa zvýšila spoľahlivosť a predišlo sa falošne pozitívnym výsledkom.

4.3 Aplikácia, spracovanie a analýza pasívnych vzorkovačov - trendy v povrchových vodách

4.3.1 Inštalácia, expozícia a odber vzorkovačov v povrchových vodách

Pasívne vzorkovače typu SPMD, SR (plátky silikónovej gumy) a DGT sa bez ďalšej úpravy inštalovali na miestach odberu tak, ako boli dodané výrobcom (Exposmeter AB, Tavelsjö, Švédsko; RECETOX, Brno, ČR; E&H services, a.s., Dobrá, ČR). Postup prípravy a konštrukcia vzorkovača POCIS je opísaná v časti *Postup prípravy vzorkovačov POCIS*. Všetky použité typy pasívnych vzorkovačov na jednom odberovom mieste sa inštalovali v nasledovnej zostave: 3 ks POCIS, 2 ks DGT Me (Cd a Pb), 1 ks DGT Hg, 2 ks SPMD alebo 6 ks SR do ochrannej klietky ako vidno na obrázku 6.



Obr. 6 Pasívne vzorkovače pred expozíciou v povrchovej vode v lokalite Chľaba (Ipeľ) inštalované v ochrannej klietke a zavesené zo stromu na bóji pomocou lana v roku 2016

I keď boli vzorkovače umiestnené v ochrannej klietke, v silnom prúde vody sa v ojedinelých prípadoch (Čunovo, Dunaj; Devínska N.V., Morava) stávalo, že krehké membrány POCIS-ov sa počas expozície potrhali. Tieto vzorkovače sa tým pádom znehodnotili a boli pre analýzu ďalej nepoužiteľné. Aby sa v nasledujúcich odberových kampaniach takýmto škodám predišlo, prekryli sa disky nerezovými platničkami s otvormi ako na obrázku 7.

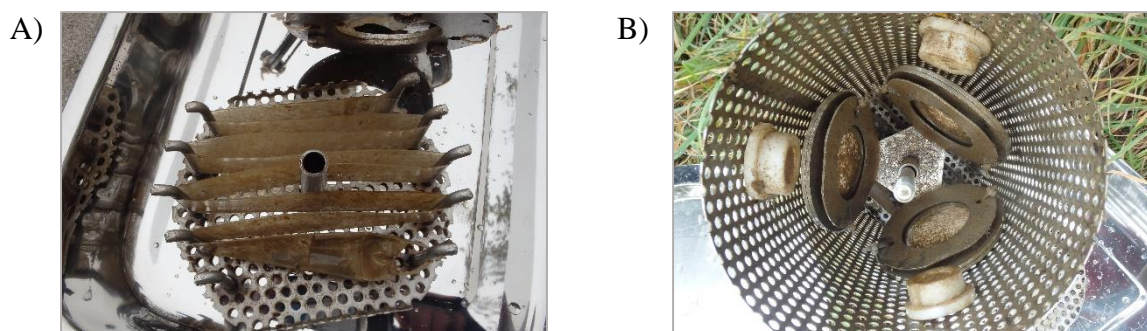
Klietka s pasívnymi vzorkovačmi by mala byť vložená do vodného toku tak, aby bola v určitej konštantnej hĺbke pod hladinou (cca 1 m), napr. pomocou bóje, aby sa zamedzilo nereprezentatívne vzorkovaniu v prípade plávajúceho znečistenia na vodnej hladine



Obr. 7 Ochranný kryt pre vzorkovač POCIS a exponované vzorkovače v lokalite Váh/Komárno v r. 2018

a súčasne v dostatočnej výške nad dnom, aby nedošlo v prípade kolísania vodného stavu ku kontaktu vzorkovačov so sedimentom. Toto je v praxi v teréne niekedy ťažké dosiahnuť, keďže výška hladiny nemusí byť dostatočná a zariadenie musí byť zabezpečené aj proti poškodeniu, či už prirodzeným spôsobom alebo človekom – vzorkovače sa musia umiestniť na vhodnom mieste.

Vyberanie vzorkovačov sa uskutočňuje približne po 30 dňoch konštantnej expozície. Keďže nie je možné z prevádzkových dôvodov zabezpečiť nepretržitý dohľad nad vzorkovačmi, nedá sa vylúčiť, že za istých okolností dôjde k ich vytiahnutiu z vody, čím sa naruší vzorkovací proces a vyhodnotenie údajov z takýchto vzorkovačov by bolo potom sporné. Preto je potrebné si všímať akékoľvek náznaky neoprávnenej manipulácie a všetky takéto pozorovania zapísať do odberového protokolu, aby sa dali, v prípade nekonzistentných výsledkov, v rámci pátrania po možných príčinách, spätne vyhľadať tieto záznamy. Všetky vyššie spomenuté úkony a postupy sa realizujú v súlade s príslušnou normou pre pasívny odber vzoriek.[4]



Obr. 8 Pasívne vzorkovače po ukončení expozície, A) SPMD, B) DGT a POCIS – na všetkých vzorkovačoch je viditeľný nárast biofilmu resp. zachytená plavenina

4.3.2 Spracovanie vzoriek z pasívnych odberov povrchových vôd

Vzorky boli spracované pracovníkmi VÚVH a Laboratória stopovej analýzy v centre RECETOX nasledovne.[96]

POCIS: sorbent bol oddelený od vzorkovača, prenesený do SPE kolonky, vysušený a zvážený. Bolo pridaných 50 µl vnútorného štandardu, 80 ng/ml PFOA, PFOS (C8), 5 ml metanolu (MeOH) na elúciu a prevedená 30 minútová macerácia. Po otvorení ventilov extrakt pretiekol do skúmavky a bol úplne odparený pod dusíkom. Po pridaní 0,5 ml MeOH, vortexe a odvážení boli vzorky prevedené do označených vialiek. Bol pridaný micro insert, 50 µl extraktu, 50 µl ultračistej (MiliQ) vody a vialky boli vortexované.

LC-MS/MS analýza: pre stanovenie pesticídov a liečív bola použitá kvapalinová chromatografia s detekciou hmotnostným spektrometrom AB Sciex QTrap 5500. Mobilnou fázou je 5 mM octan amónny a MeOH s prídavkom 5 mM octanu amónneho. Teplota kolony bola udržiavaná na 30 °C a teplota vzorky na 10 °C. Prietok mobilnej fáze bol 0,25 ml/min a nastrekovalo sa 10 µl vzorky rozpustenej v acetonitrile. Ionizačná technika bola u MS použitá elektrosprejová ionizácia (ESI) v pozitívnom móde s dvomi MRM prechodmi (kvantifikačným a kvalifikačným) pri 400 °C s kapilárnym napätím 5500 V.

HPLC-MS/MS analýza: na separáciu, identifikáciu a kvantifikáciu PFC bola použitá vysoko účinná kvapalinová chromatografia Agilent 1290 (Agilent Technologies, Palo, Alto, California, USA) spojená s hmotnostným spektrometrom QTRAP 5500 (ABSciex, Foster City, California, USA). Separácia bola prevedená pri 20 °C na kolóne SYNERGI 4µ Fusion RP 80Å s rozmermi 50 mm x 2 mm (Phenomenex, USA). Na separáciu látok bola použitá gradientová elúcia s mobilnou fázou metanol a metanol/5mM octan amónny/voda (55/45 v/v). Iónovým zdrojom u MS bola ESI v zápornom móde s MRM prechodom pri 450 °C a iónovom napätí 4500 V.

SPMD: membrány boli opláchnuté vodou a acetónom. Ku skrútenej membráne každej vzorky bola pridaná zmes vnútorných 4-och štandardov na stanovenie výťažnosti extrakcie, zahŕňajúca deuterované PAH; PCB 30 a 185; 13C PBDE a 13C HBCD. Vzorky boli extrahované dvakrát 24h v 100 ml hexánu. Po odparení rozpúšťadla pomocou Kuderna-Danish aparátu boli extrakty zahustené pod prúdom dusíka na 0,5 ml. Extrakt bol rozdelený v pomere 20% a 80%. Podiel 20% extraktu bol ďalej použitý na analýzu PAH. Bol prečistený na kolonke so silikagélom a eluovaný zmesou 10 ml hexánu : 20 ml DCM, zahustený pod prúdom dusíka na 50 µl. Vzorky boli ďalej prečistené pomocou gélovej permeačnej chromatografie. Pred analýzou PAH bol k vzorkám pridaný roztok terfenylu. 80% podiel extraktu bol použitý na stanovenie PCB+OCP+PBDE+HBCD a PRC látok. Extrakt bol prečistený na kolonke s modifikovaným

silikagélom s kyselinou sírovou (44%). Elúcia bola vykonaná 30 ml 50% DCM:HX. Po zahustení vzoriek na finálny objem 50 µl boli k vzorkám pridané štandardy PCB 121 a 13C PBDE.

Analýza PAU: vzorky boli analyzované pomocou plynovej chromatografie s hmotnostne spektrometrickou detekciou (GC 7890 / MS-MS Triple Quadrupole 7000B; Agilent) na kolóne DB5-MS (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm) v elektrónovej ionizácii a SIM móde, s mobilnou fázou héliom.

Analýza PCB, OCP a PRC látok: analýza vzoriek bola prevedená pomocou plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom (GC 7890 / MS-MS Triple Quadrupole 7000B; Agilent) na kolóne SGE Analytical Science HT-8 (8% Ph) (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm) v elektrónovej ionizácii a MS/MS móde s héliom ako mobilnou fázou.

4.3.3 Spracovanie DGT vzorkovačov z odberov v povrchových vodách

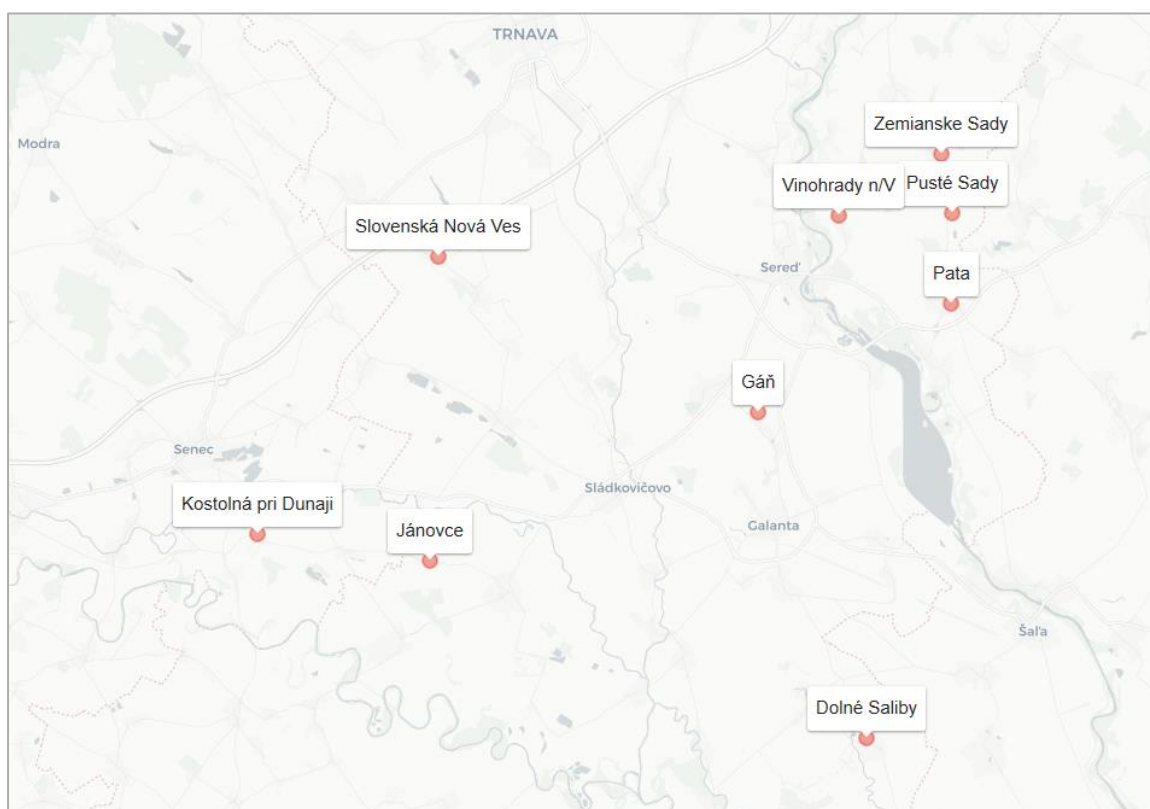
DGT vzorkovače sa spracovali a analyzovali na Oddelení základnej a anorganickej chémie, VÚVH. Po otvorení a vybratí difúznej vrstvy z DGT vzorkovača pomocou pinzety sa táto vrstva preniesla do mikroskúmavky typu Eppendorf s objemom 2 ml. Pridalo sa 1,2 ml 1M kyseliny dusičnej. Skúmavka sa po uzatvorení premiešala a vrstva sa nechala lúhovať 24 hodín. Potom sa odobralo 0,5 ml vzorky a pred analýzou metódou ICP MS sa vzorka 10-krát zriedila deionizovanou vodou. Vzorky sa ďalej analyzovali metódou ICP-MS (hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou). Princíp metódy ICP-MS spočíva v tom, že roztok je dopravovaný do zariadenia, v ktorom sa vytvára z roztoku kvapalnú aerosól, pomocou dvoj alebo trojcestného čerpadla, ktoré v prvom kanály transportuje roztok vzorky, v druhom kanály roztok interného štandardu a tretí môže byť použitý napríklad na riedenie príliš koncentrovaných vzoriek. Slabý prúd roztoku sa vstrekuje tenkou dýzou do prúdu argónu a v systéme niekoľkých koncentrických trubíc vzniká pomerne veľmi dobre definovaný a homogénny aerosól vzorky. Plazma je ohraničená tzv. plazmovou hlavicou, ktorou prúdia tri toky pracovného plynu. Najčastejšie sa využíva argónová plazma. Aj keď je možné vytvoriť plazmu z ľubovoľného plynu, v praxi sa dáva prednosť jednoatómovým vzácnym plynom, ktoré majú jednoduché spektrá a netvoria stabilné zlúčeniny. Teplota plazmy závisí podobne ako koncentrácia elektrónov na pozorovanej oblasti výboja. Na detekciu hmotnostných spektier sa najčastejšie používajú elektronásobiče. Výsledkom je hmotnostné spektrum, ktoré umožňuje veľmi presne určiť zloženie vzorky a ktoré je možné prostredníctvom pripojeného počítača graficky znázorniť a analyzovať kvalitatívne ako aj kvantitatívne.

5 Výsledky a diskusia

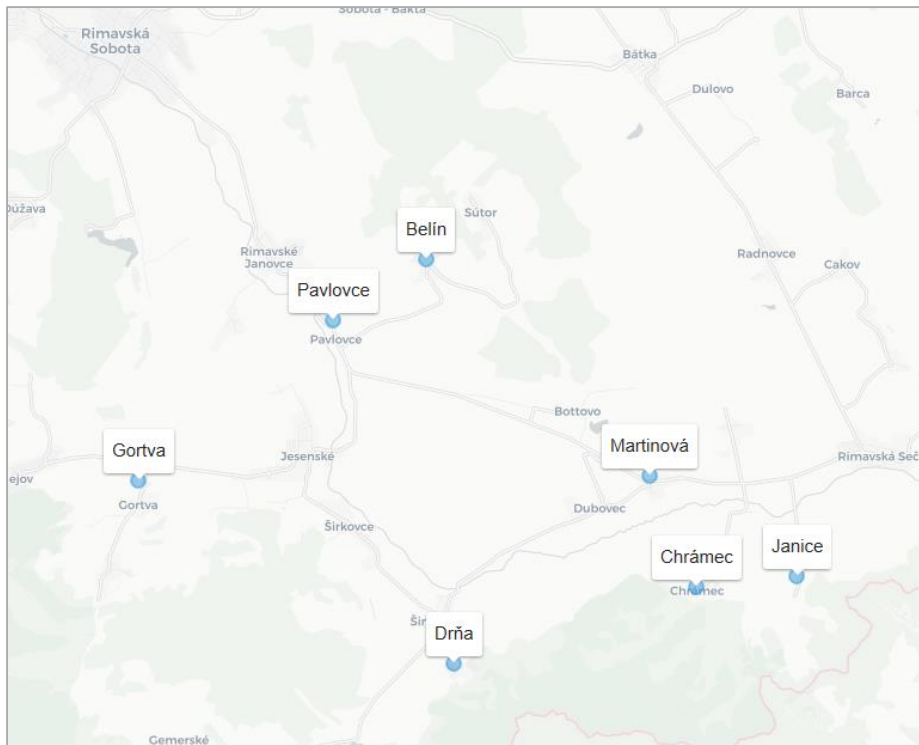
5.1 Bodové odbery podzemných vôd v rokoch 2013-2018

V roku 2010 sa paralelné vzorkovanie bodovými a pasívnymi odbermi uskutočnilo len v lokalitách okresov Galanta, Trnava a Senec (obr. 3: „Západoslovenské okresy“, obr. 9). Túto odberovú kampaň považujeme za pilotnú a výsledky z nej nie sú zahrnuté v záverečnom vyhodnotení tejto výskumnej úlohy. Sú však k dispozícii v priebežnej správe,[67] kde sú uvedené aj tabuľky s výsledkami. Od roku 2013 sa paralelne vzorkuje už aj na lokalitách v okrese Rimavská Sobota (obr. 10). Od celkového uvádzania výsledkov v tabuľkovej forme (číselné hodnoty, jar 2013 až jeseň 2018) sme v tejto záverečnej práci upustili, z dôvodu lepšej prehľadnosti a sú k dispozícii len ako elektronická príloha tohto dokumentu.[97]

V koncentráciách prekračujúcich legislatívny limit $0,1 \mu\text{g/L}$ [66] v podzemnej vode sa najčastejšie vyskytovali látky atrazin a desetyl-atrazin (DEA), a to v lokalitách Belín resp. Slovenská Nová Ves a alachlor-etánsulfónová kyselina v Belíne a v Pavlovciach a prochloraz v Pavlovciach, ako vidno na obrázkoch 11a a 11b.

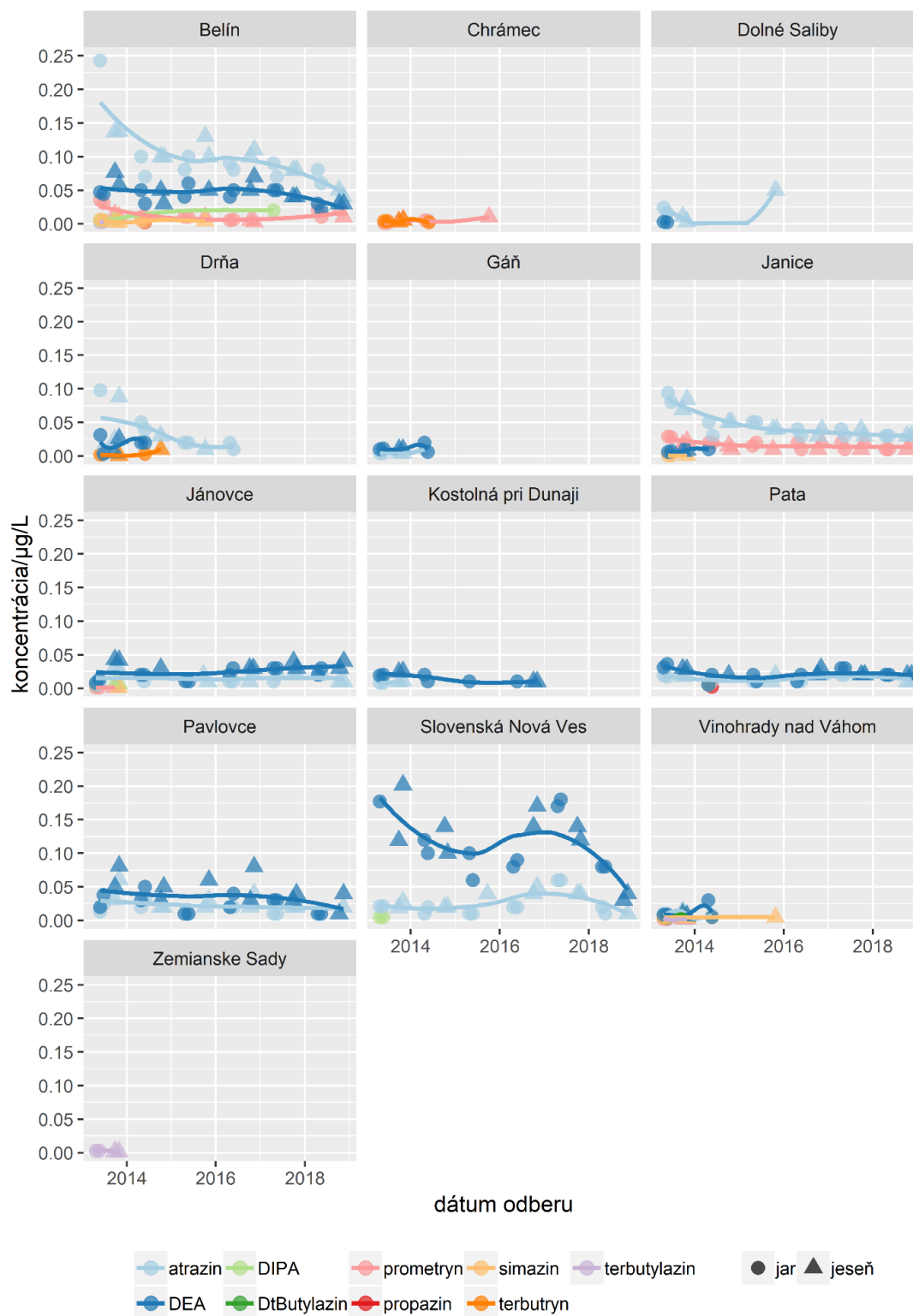


Obr. 9 Poloha odberových miest podzemnej vody na mape – Západoslovenské okresy.

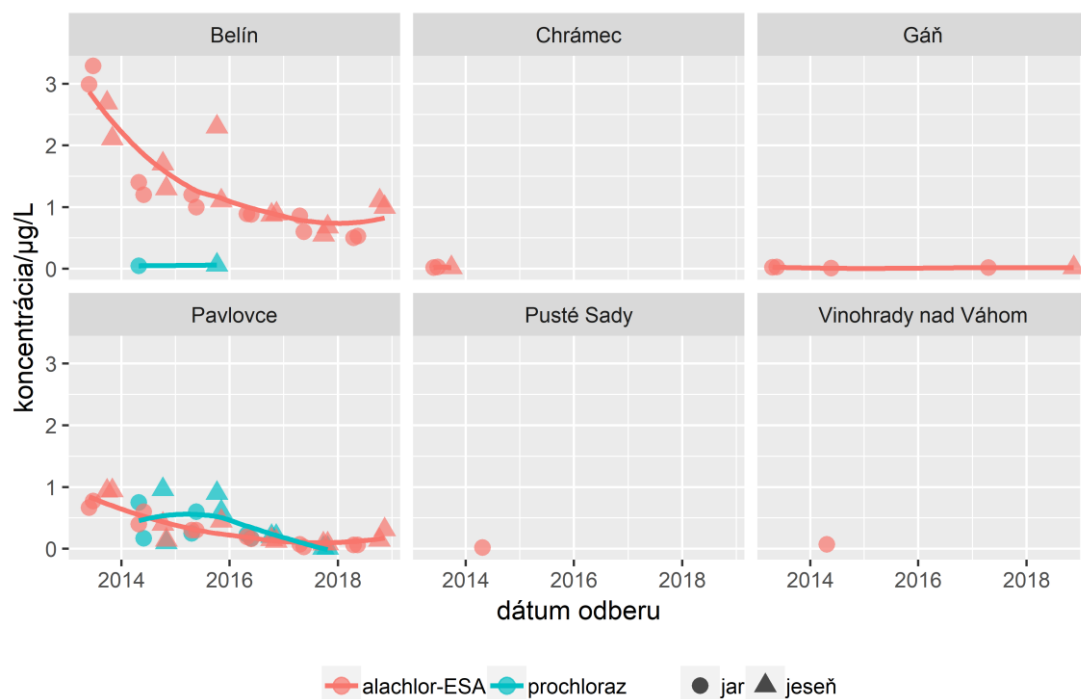


Obr. 10 Poloha odberových miest podzemnej vody na mape – okres Rimavská Sobota.

Okrem vyššie spomenutých prekročení limitu pre koncentrácie jednotlivých pesticídov a príslušných degradačných produktov v podzemných vodách, stojí za zmienku pozorovanie súčasného spoločného výskytu aktívnych látok prochloraz a propiconazol v lokalite Pavlovce. Tieto dve účinné látky sa vo fungicídnom prípravku „BUMPER SUPER“ nachádzajú vo vzájomnom pomere 4,44:1 prochloraz:propiconazol (400 g/l prochloraz + 90 g/l propiconazol). Vývoj ich vzájomnej relatívnej koncentrácie poukazuje na pomerne zaujímavú dynamiku v podzemnej vode, zahŕňajúcu okrem degradačných procesov pravdepodobne aj sorpčné mechanizmy na pôdne častice a celkovú mobilitu v pôde a v podzemnej vode (obr. 12). Aplikácia vyššie uvedeného prípravku nebola v predmetnej lokalite v čase písania tejto práce overená, avšak ich spoločný výskyt a pomer koncentrácií v priebehu 4-ročného obdobia pozorovania môže tomu nasvedčovať. I keď suma koncentrácií nemusí prekračovať legislatívny limit pre zmesi pesticídov (0,5 µg/L) v podzemných vodách, súčasný výskyt niektorých pesticídov je problematický z pohľadu prípadnej interakcie s povrchovou vodou, kde môžu v zmesi potencovať svoj toxický účinok [98,99] alebo pôsobiť synergicky na iné znečisťujúce látky (napr. pyretroidy) a zvyšovať tak riziko toxického účinku na vodné organizmy.[100]

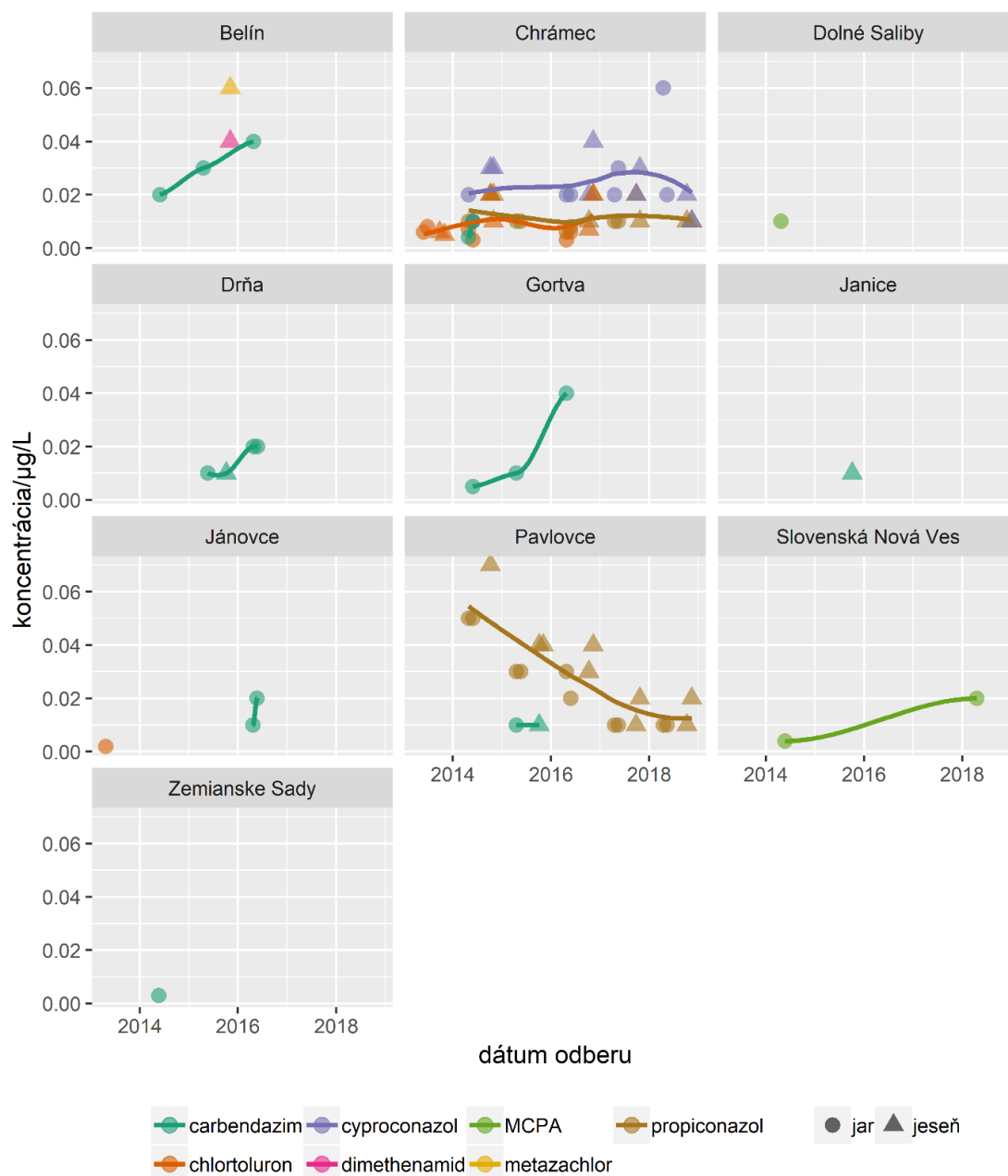


Obr. 11a Koncentrácie vybraných ukazovateľov a ich časové trendy v bodových odberoch podzemných vôd



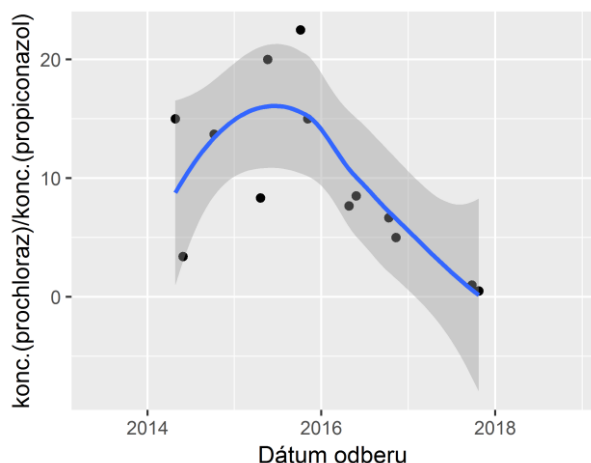
Obr. 11b Koncentrácie vybraných ukazovateľov a ich časové trendy v bodových odberoch podzemných vôd

V rámci tejto výskumnej úlohy však samostatná analýza údajov z bodových odberov nebola cieľom. Údaje z bodových odberov sa sumarizovali a analyzovali za účelom porovnania s údajmi z pasívneho vzorkovania, aby sa s ich pomocou preskúmali možnosti a limitácie pasívneho vzorkovania ako metódy odberu, ako je uvedené v časti 2. Ciele. Napriek tomu, považujeme celkový prehľad výskytu znečisťujúcich pesticídnych látok a ich degradačných produktov pomocou bodových odberov podzemných vôd v sledovaných lokalitách za užitočný. Takýto prehľad je v grafickej podobe znázornený na obrázkoch 11a-11c. Z obrázkov 11a-11c je zrejmé, že pri určitých kombináciách lokality a ukazovateľa chýba značné množstvo údajov. V týchto prípadoch boli výsledky chemických analýz pod medzou stanovenia použitej analytickej metódy pre bodové odbery, a preto z pohľadu analýzy údajov ich považujeme za chýbajúce (nie sú k dispozícii). Túto medzeru by mali aspoň z časti vyplniť, ako uvádzame nižšie, výsledky z pasívneho vzorkovania. Rozdelenie ukazovateľov do skupín (obr. 11a triazíny, obr. 11b alachlor-ESA a prochloraz a obr. 11c ostatné) je len z dôvodu lepšej prehľadnosti a čitateľnosti grafického zobrazenia. Porovnanie výsledkov z niektorých geograficky blízkych lokalít (Belín a Pavlovce, obr. 10 a obr. 11b) poukazuje na podobný



Obr. 11c Koncentrácie vybraných ukazovateľov a ich časové trendy v bodových odberoch podzemných vôd

charakter znečistenia – napr. relatívne vysoká úroveň znečistenia látkoualachlor-ESA (produkt rozkladu pesticídualachlor), hoci sa dá v tomto prípade pozorovať zjavný klesajúci trend. Spomínanýalachlor-ESA vykazoval počas celej štúdie najvyššie koncentrácie zo všetkých sledovaných ukazovateľov v bodových odberoch.



Obr. 12 Vývoj vzájomného pomeru koncentrácií prochlorazu a propiconazolu v bodových odberoch v Pavlovciach. Sivý pás nad a pod modelovou krivkou znázorňuje 95%-ný interval spoľahlivosti.

5.2 Porovnanie pasívnych a bodových odberov podzemných vôd v rokoch 2013-2018

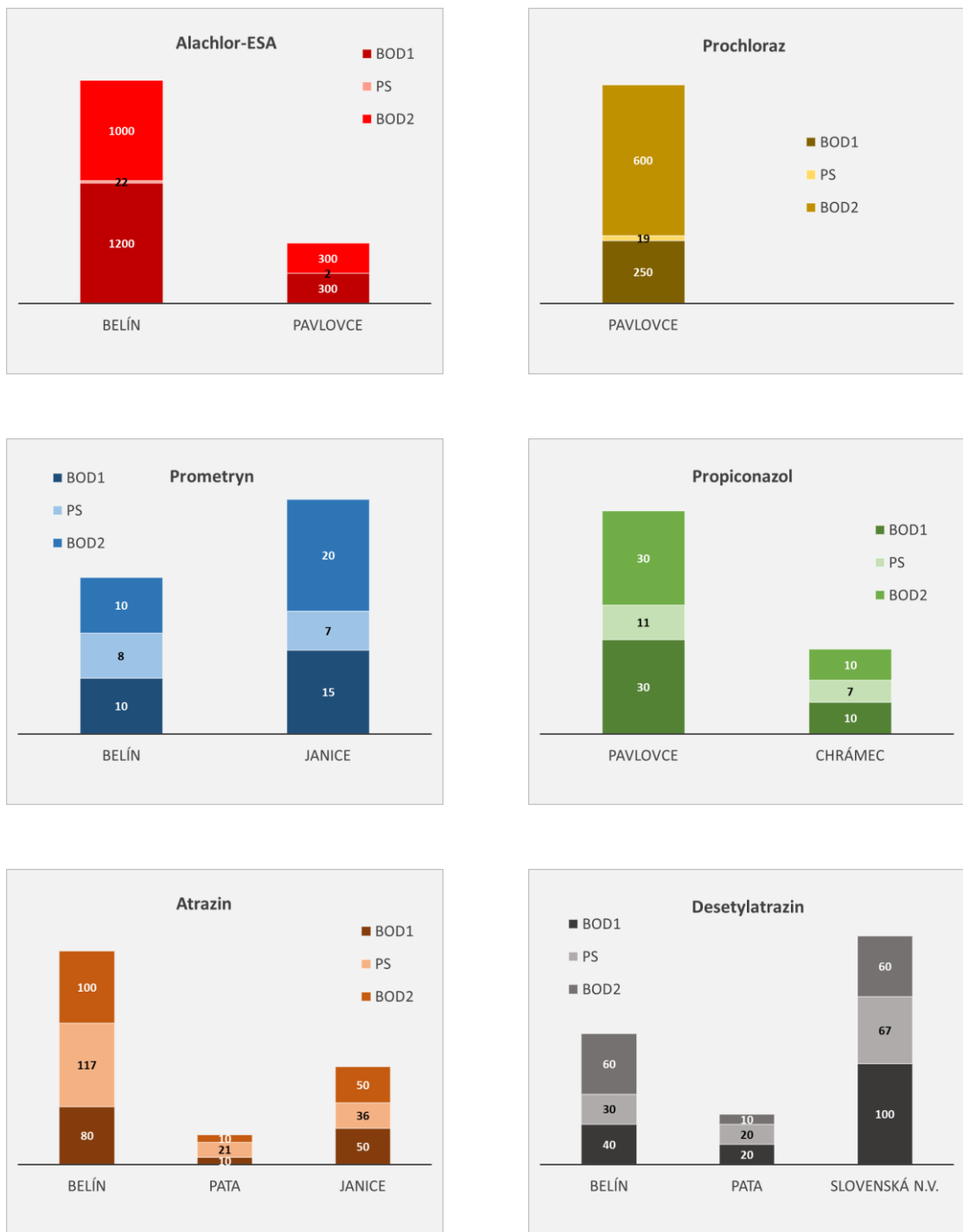
Vyhodnotenie výsledkov z pasívnych vzorkovačov (nezávisle od bodových odberov) je pomerne obsiahne spracované v priebežnej správe k tejto výskumnej úlohe z predchádzajúcich rokov.[67] V tejto záverečnej správe sa preto budeme venovať porovnávaniu výsledkov z pasívnych a bodových odberov, pričom sa sústreďíme najmä na analýzu variability a trendov vzorkovacích rýchlostí R_S . Ich výpočet sa bude realizovať podľa rovnice 5 v teoretickej časti: $R_S = m/c_w t$, kde za m budeme dosadzovať hmotnosť analytu na vzorkovač, c_w bude stredná hodnota koncentrácií analytu získaná z bodových odberov podzemnej vody pred a po expozícii vzorkovača a t je doba expozície v dňoch (cca 30 dní). Pre ilustráciu porovnávania pasívnych a bodových odberov sme si zvolili odberovú kampaň na jar 2015 a lokality a ukazovatele, ktoré sú zosumarizované v tabuľke 1. V tejto tabuľke *BOD1* a *BOD2* znamenajú koncentrácie (ng/L) analytu v bodových odberoch podzemnej vody pred resp. po expozícii pasívneho vzorkovača. *PS* znamená koncentráciu (ng/vzorkovač) analytu vo vzorkovači normovanú na 30 dňovú expozíciu pre jednoduchšie porovnanie. Ak by sme hypoteticky uvažovali so vzorkovacou rýchlosťou 0,033 L/deň, tak za 30 dní by mal vzorkovač nasorbovať analyty z 1 litra vody, čiže číselne by táto hodnota mala byť rovnaká ako stredná hodnota koncentrácie z bodových odberov uvádzaná v ng/L. Odchýlky od tejto hypotetickej hodnoty vzorkovacej rýchlosti smerom nadol alebo nahor sa potom prejavajú v nižších resp. vyšších hodnotách *PS* oproti *BOD*. Takéto priblíženie má za cieľ názorne zobrazit' rozdielnú efektivitu pasívneho vzorkovania pre rôzne zlúčeniny, ako vidno aj na obrázku 13, ktorý je grafickou reprezentáciou tabuľky 1. Z pohľadu na diagramy v obrázku 13 je zrejmé, že relatívne pomery koncentrácií jednotlivých

Tabuľka 1 Koncentračné údaje z pasívnych a bodových odberov (BOD1 a BOD2) podzemných vôd vo vybraných lokalitách na jar 2015.

ukazovateľ	lokalita	BOD1/ng/L	PS/ng/vzorkovač	BOD2/ng/L
DEA	Belín	40	30	60
DEA	Pata	20	20	10
DEA	Slovenská Nová Ves	100	67	60
Atrazin	Belín	80	117	100
Atrazin	Pata	10	21	10
Atrazin	Janice	50	36	50
Propiconazol	Pavlovce	30	11	30
Propiconazol	Chrámec	10	7	10
Alachlor-ESA	Belín	1200	22	1000
Alachlor-ESA	Pavlovce	300	2	300
Prochloraz	Pavlovce	250	19	600
Prometryn	Belín	10	8	10
Prometryn	Janice	15	7	20

ukazovateľov vo vzorkách vody a pasívnych vzorkovačoch sa líšia. To poukazuje na to, že niektoré látky sa v aktívnej fáze vzorkovača zachytávajú efektívnejšie (rýchlejšie) ako iné.

Degradačný produkt alachloru, alachlor etánsulfónová kyselina (alachlor-ESA) je za daných podmienok v podzemnej vode v disociovej forme, a preto jej adsorpcia na časticách aktívnej fázy vzorkovača môže byť neefektívna, čo sa odráža aj na pomere koncentrácie vo vzorkovači voči koncentrácii vo vode (bodový odber). Pre takéto zlúčeniny by bol vhodnejší vzorkovač POCIS s iným typom aktívnej/prijímacej fázy – napr. WAX („*weak anion exchange*“), aký sa používa napr. pri pasívnom vzorkovaní perfluorovaných zlúčenín.[55,87,101–105] Naopak stredne polárne látky, atrazín, desetylatrazín a prometryn sa zachytávajú vo vzorkovači podstatne účinnejšie, a preto aj ich relatívna koncentrácia vo vzorkovači je omnoho vyššia. Na druhej strane, menej polárne látky (prochloraz) opäť nemajú tendenciu zachytávať sa v použitom vzorkovači s dostatočnou efektívnosťou. Detailnejšej analýze závislosti vzorkovacej rýchlosti od fyzikálno-chemických vlastností (konkrétne od rozdeľovacieho koeficientu oktanol-voda, K_{ow}) vzorkovaných zlúčenín sa venujeme nižšie.



Obr. 13 Relatívny podiel koncentračných údajov z pasívnych (PS, ng/vzorkovač) a bodových odberov (BOD1 a BOD2, ng/L) podzemných vôd vo vybraných lokalitách na jar 2015.

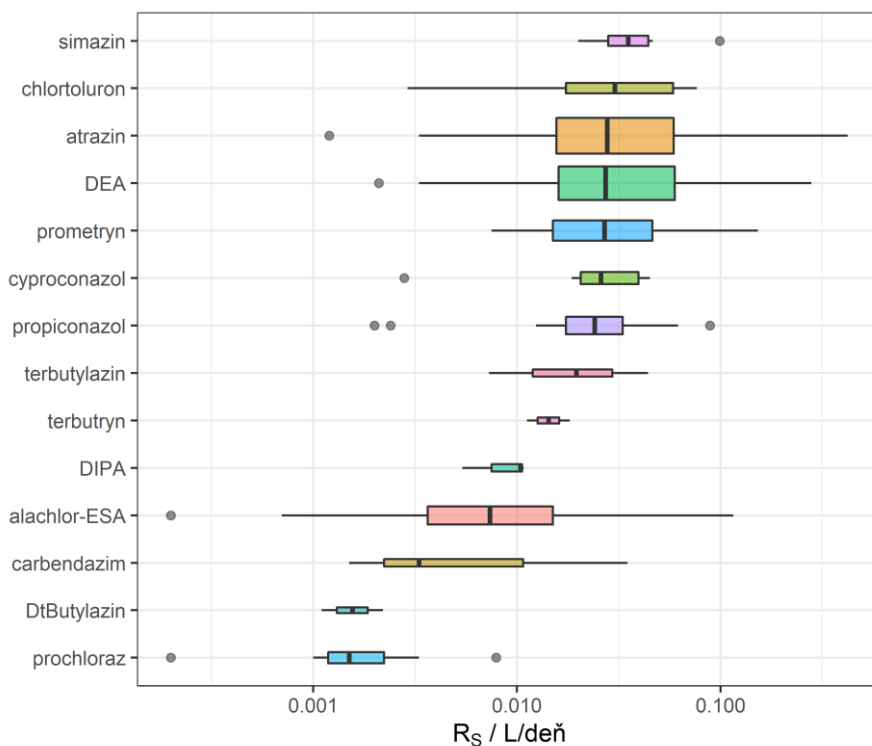
5.3 Analýza variability vzorkovacích rýchlostí v podzemných vodách

Pre jednotlivé ukazovatele, pre ktoré existovali údaje z pasívnych ako aj oboch bodových odberov (pred a po expozícii vzorkovača) sme vypočítali vzorkovaciu rýchlosť podľa (5). Pre jednotlivé ukazovatele sme potom za všetky odberové obdobia jar 2013 až jeseň 2018 a pre všetky lokality vypočítali hodnotu mediánu vzorkovacej rýchlosti. Tieto hodnoty sú potom zoradené od najväčšej po najmenšiu v tabuľke 2.

Tabuľka 2 Vypočítané hodnoty mediánov vzorkovacích rýchlostí pre jednotlivé ukazovatele; hodnoty $\log K_{ow}$ z dvoch rôznych modelov: XLogP3 [106] a ACD/Labs [107]; n je počet bodov – údajov, z ktorých sa realizoval výpočet mediánu R_s

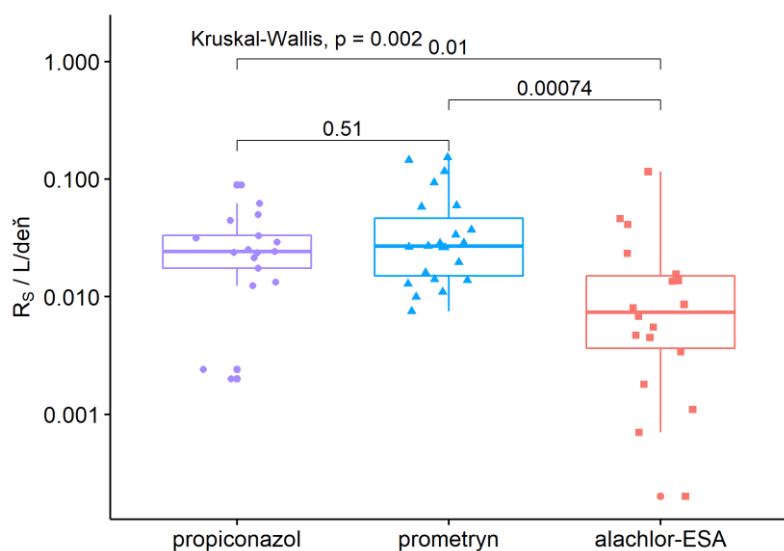
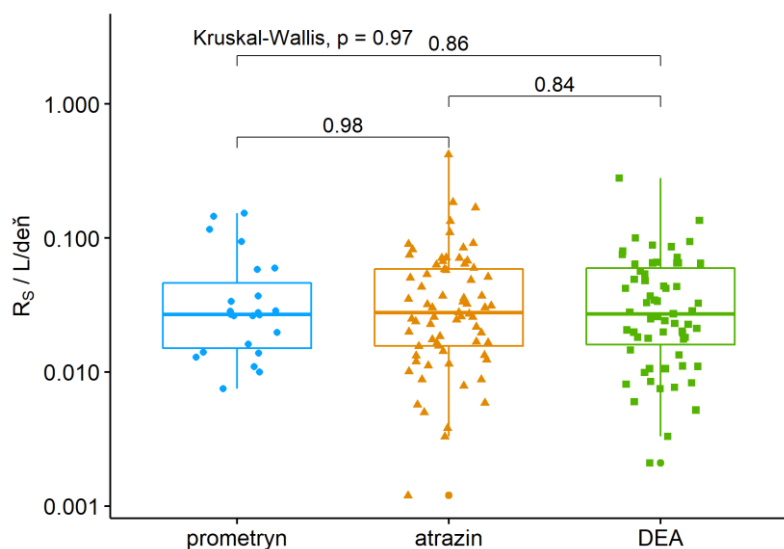
ukazovateľ	CAS	XLogP3	ACD/Labs	medián(R_s)/L/deň	n
simazin	122-34-9	2.2	2.28	0.03525	6
chlortoluron	15545-48-9	2.4	2.46	0.03025	6
atrazin	1912-24-9	2.6	2.63	0.0277	71
DEA	6190-65-4	1.5	1.5	0.0272	63
prometryn	7287-19-6	3.5	3.44	0.0269	23
cyproconazol	94361-06-5	2.9	2.7	0.02595	8
propiconazol	60207-90-1	3.5	3.88	0.0241	17
terbutylazin	5915-41-3	3.1	2.98	0.0196	3
terbutryn	886-50-0	3.7	1.28	0.0147	2
DIPA	1007-28-9	1.1	1.16	0.0104	3
alachlor-ESA	142363-53-9	1.8	0.79	0.0074	18
carbendazim	10605-21-7	1.5	1.52	0.0033	3
DtButylazin	30125-63-4	2	1.85	0.00165	2
prochloraz	67747-09-5	4.6	3.8	0.0015	7

Rozptyl hodnôt vzorkovacích rýchlostí vypočítaných z koncentrácií jednotlivých analytov v pasívnych vzorkovačoch a v bodových odberoch vzoriek podzemných vôd je znázornený pomocou krabicových grafov („*boxplot*“) na obrázku 14. Šírka krabice je pritom priamo úmerná počtu dostupných údajov, z ktorých je graf pre jednotlivé ukazovatele zostrojený (n , tab. 2). Hrubá čiara vo vnútri krabice predstavuje príslušnú hodnotu mediánu. Princíp konštrukcie krabicového grafu a jednotlivé charakteristiky sú detailne opísané v priebežnej správe.[67] Na ich konštrukciu sme použili balík funkcií *ggplot2* [108], pracujúci v prostredí programovacieho



Obr. 14 Krabicové grafy vzorkovacích rýchlostí podľa ukazovateľov - zahrnuté sú všetky lokality a odberové obdobia jar 2013 až jeseň 2018. Šírka krabice je priamo úmerná počtu bodov – dostupných údajov vzorkovacích rýchlostí, ako možno vidieť aj v tabuľke 2, stĺpec n

jazyka R.[109] Tieto nástroje sme využili aj pri tvorbe väčšiny ostatných grafov a obrázkov. Aby sme overili štatistickú významnosť rozdielov medzi mediánmi jednotlivých R_S pre ukazovatele atrazin, DEA, prometryn, propiconazol a alachlor-ESA, keďže tieto poskytujú najviac údajov (tab. 2, n), použili sme Kruskal-Wallisov test,[110] označovaný niekedy aj ako neparametrický „one-way“ ANOVA test. Za nulovú hypotézu pritom budeme považovať tvrdenie, H_0 : „mediány R_S pre populácie jednotlivých ukazovateľov sú rovnaké“, na hladine významnosti $\alpha = 0,05$; to znamená, že podstupujeme 5%-né riziko, že dospejeme k nesprávnemu záveru. p -hodnotu ako pravdepodobnostný faktor potom použijeme v kontexte H_0 ako kvantifikátor štatistickej významnosti dôkazu, s nasledovnými pravidlami: 1. p -hodnota $\leq \alpha$: znamená, že rozdiely medzi mediánmi R_S sú štatisticky významné a 2. p -hodnota $> \alpha$: znamená, že rozdiely medzi mediánmi R_S nie sú štatisticky významné (mediány R_S sú rovnaké). Ak by platilo pravidlo 2, znamenalo by to, že musíme (na príslušnej hladine významnosti) zamietnuť H_1 a platila by nulová hypotéza H_0 : „mediány R_S pre populácie jednotlivých ukazovateľov sú rovnaké“.

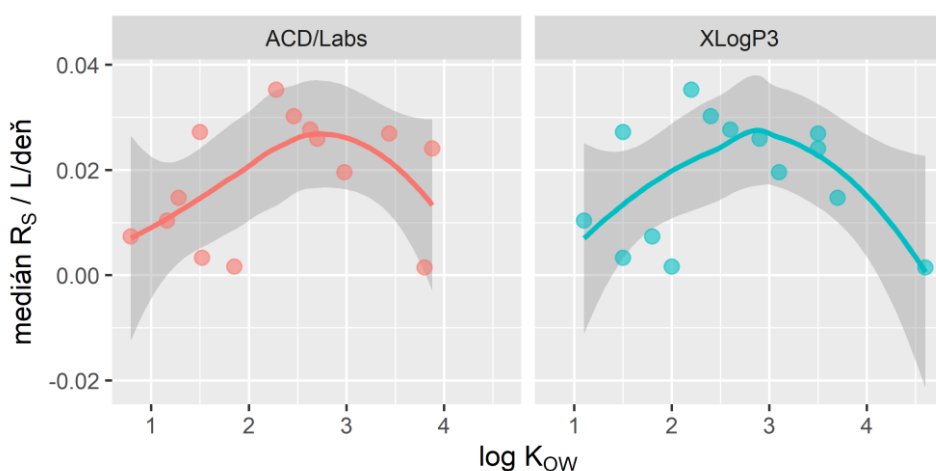


Obr. 15 Krabicové grafy vzorkovacích rýchlostí ukazovateľov, pre ktoré sú k dispozícii najvyššie počty pozorovaní (n) spolu s vyhodnotením Kruskal-Wallisovho testu pre jednotlivé páry a skupiny ukazovateľov

Na obrázku 15 sú znázornené krabicové grafy pre R_s hodnoty jednotlivých ukazovateľov (atrazin, DEA, prometryn, propiconazol a alachlor-ESA). Vyhodnotením pomocou Kruskal-Wallisovho testu dostávame vždy p -hodnoty pre vzájomné páry populácií, ako aj celkovú hodnotu p pre všetky populácie spolu. Takto je to znázornené aj na obr. 15. Podľa vyššie uvedených pravidiel potom môžeme vyhlásiť, že pre skupinu prometryn, atrazin a DEA (obr.

15, hore), ako aj pre všetky kombinácie párov z tejto skupiny platí H_0 , a teda mediány R_S na danej hladine významnosti $\alpha = 0,05$ môžeme považovať za rovnaké. Naopak, pre skupinu propiconazol, prometryn aalachlor-ESA (obr. 15, dole) nezamietame H_1 , to znamená, mediány R_S pre tieto ukazovatele spoločne, ako aj pre vzájomné páry prometryn/alachlor-ESA a propiconazol/alachlor-ESA nepovažujeme za rovnaké, čiže sú medzi nimi štatisticky významné rozdiely (pričom platí: $\alpha = 0,05$). Pre jediný pár z tejto skupiny propiconazol/prometryn, môžeme ich mediány R_S považovať za rovnaké ($p = 0,51$; $p > \alpha$), avšak s nižšou mierou pravdepodobnosti, ako to bolo pri prvej skupine. Takýmto spôsobom sa nám podarilo potvrdiť predpoklad uvedený vyššie, že adsorpciaalachlor-ESA na časticiach sorbentu Oasis[®] HLB, použitého ako prijímacia fáza vzorkovača POCIS, je oproti iným látkam pomalá, a teda z pohľadu procesu pasívneho vzorkovania neefektívna.

Aby sme preskúmali možnosť závislosti vzorkovacej rýchlosti od fyzikálno-chemických parametrov jednotlivých vzorkovaných látok, konkrétne od $\log K_{OW}$, zostrojili sme graf mediánov R_S ako funkciu $\log K_{OW}$ (obr. 16) pre dva rôzne modely – XlogP3 [106] a ACD/Labs [107] ($\log K_{OW}$ hodnoty nie sú merané, ale vypočítané). Dostávame takto krivku s maximom niekde blízko hodnoty $\log K_{OW}$ 2,5 – 3 (v závislosti od modelu), čiže najvyššie vzorkovacie rýchlosti môžeme očakávať pre látky vyznačujúce sa strednou polaritou. Z praktického hľadiska by to teda znamenalo, že vzorkovač POCIS s použitou aktívnou fázou Oasis[®] HLB nie je príliš vhodný na vzorkovanie polárnych a disociovaných látok, ale na druhej strane ani nepolárnych látok ($\log K_{OW} > 3,5-4$).

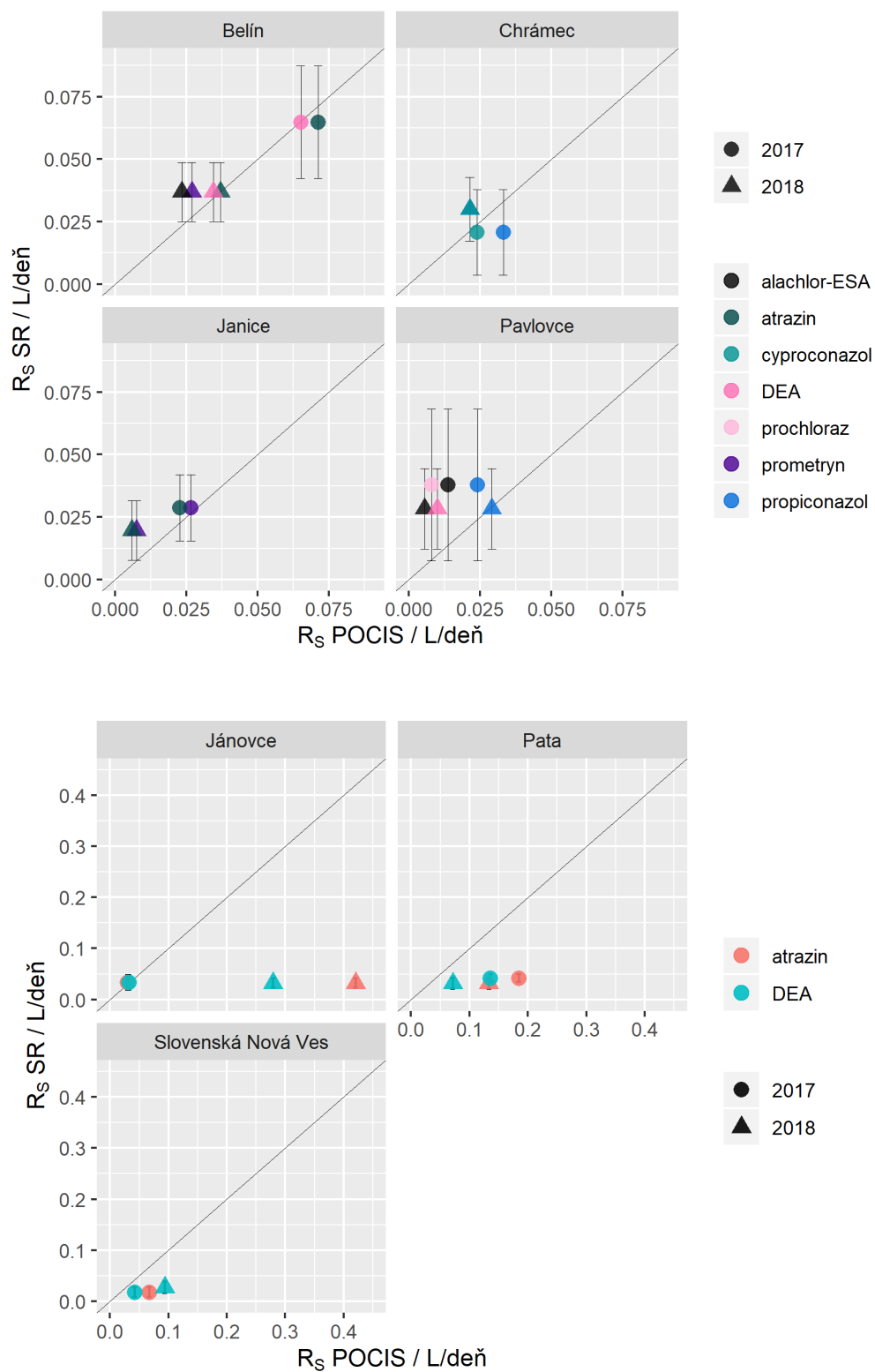


Obr. 16 Závislosť mediánov vzorkovacích rýchlostí jednotlivých ukazovateľov od polaritu vyjadrenej ako $\log K_{OW}$

Pri náhľade na krivky na obr. 16, treba zohľadniť početnosť údajov (n), z ktorých sa počíta medián R_S , pretože hodnoty vypočítané z nižšieho počtu údajov budú zaťažené väčšou chybou (vzorka údajov nemusí byť reprezentatívna). Taktiež by sme potrebovali R_S pre viac látok zo širšieho spektra polarít ($\log K_{OW}$), aby mala krivka na obr. 16 reprezentatívnejší charakter. Podobnú krivku prezentujú vo svojej práci B. Vrana a kol.,[111] kde sa autori zamerali na štúdium možností kalibrácie vzorkovačov Chemcatcher pre nepolárne zlúčeniny a navrhujú empirický model ako aproximáciu závislosti $\log R_S \sim \log K_{OW}$. V inej knižnej publikácii od D. A. Alvareza a kol. sa objavuje dokonca porovnanie takýchto kriviek pre vzorkovače POCIS a SPMD, kde je zjavný posun maxima R_S k nižším hodnotám $\log K_{OW}$ u POCIS vzorkovačov voči vzorkovačom typu SPMD.

5.4 Porovnanie vzorkovacích rýchlostí R_{POCIS} a R_{SR} v podzemných vodách

V rokoch 2017 a 2018 sa počas jesenných odberových kampaní inštalovali do vrtov podzemných vôd na sledovaných lokalitách spolu s POCIS-mi aj plátky zo silikónovej gumy (SR) v tvare krúžkov s rovnakým priemerom aktívnej plochy ako majú spomínané vzorkovače POCIS. Príprava ako aj vlastnosti týchto SR vzorkovačov sú opísané v dokumente ICES No. 52.[40] SR vzorkovače boli poskytnuté, spracované a analyzované vo výskumnom centre RECETOX na Masarykovej univerzite v Brne. Porovnanie vzorkovacích rýchlostí získaných dvoma rôznymi metódami - zo silikónových krúžkov, SR a zo vzorkovačov typu POCIS pre odberové obdobia jeseň 2017 a jeseň 2018 malo za cieľ zistiť mieru zhody vzorkovacích rýchlostí pre tieto dva typy vzorkovačov. Vzorkovacie rýchlosti, za predpokladu, že všetky ostatné podmienky sú rovnaké (paralelná expozícia), by mali byť totiž len funkciou exponovanej plochy vzorkovača a slabou funkciou mólovej hmotnosti analytu.[112] Takýmto spôsobom by bolo potom možné nakalibrovať vzorkovač POCIS priamo v mieste odberu počas expozície – „*in-situ*“ za pomoci absorpčného vzorkovača (SR, PDMS) z rýchlosti eliminácie PRC. V silikónových krúžkoch (SR, PDMS materiál), ktoré boli exponované paralelne s POCIS-mi (1 SR umiestnený zvisle medzi dvoma POCIS vzorkovačmi), v každom zo sledovaných vrtov sa vzorkovacie rýchlosti určili z rýchlosti vyplavovania izotopicky značených PCB látok - “ R_S SR”, rovnako ako pre POCIS v litroch za deň. V ideálnom prípade by tieto hodnoty mali byť rovnaké. R_S POCIS sa vypočítala ako stredná hodnota z dvoch POCIS-ov. Za účelom porovnania týchto 2 hodnôt (R_S POCIS a R_S SR) sa zostrojili grafy (obrázok 17) ich vzájomnej závislosti s osami x a y v rovnakej škále. Diagonála v grafoch predstavuje čiaru rovnakých hodnôt, a teda body by mali ležať na tejto čiare, ak by bol splnený predpoklad R_S POCIS = R_S SR. Pri náhľade na prvé 4 panely na obrázku 17, reprezentujúce

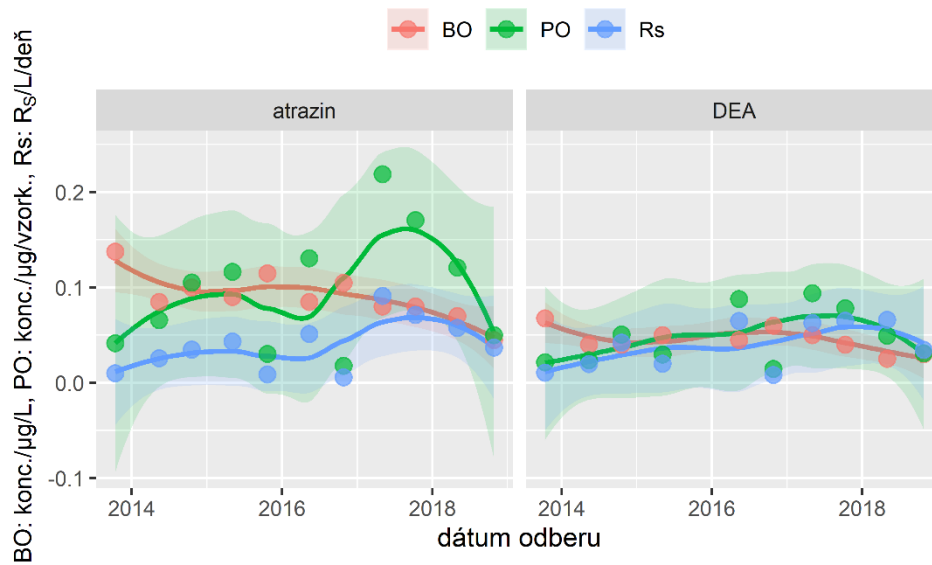


Obr. 17 Porovnanie vzorkovacích rýchlostí R_S SR s R_S POCIS získaných z paralelnej expozície oboch typov vzorkovačov. Štandardná odchýlka hodnôt R_S SR je znázornená ako zvislá čiara na pozadí bodov.

situáciu na lokalitách Belín, Chrámec, Janice a Pavlovce možno usúdiť, že v rámci odchýlky R_S SR sú rýchlosť uvoľňovania PRC z SR a R_S POCIS v zásade rovnaké, pre všetky pozorované ukazovatele s výnimkou alachlor-ESA v roku 2018 v Pavlovciach. O možných dôvodoch zníženej vzorkovacej rýchlosti pre alachlor-ESA oproti iným ukazovateľom sme diskutovali vyššie. Naproti tomu v lokalitách Jánovce, Pata a Slovenská Nová Ves, kde bol na jeseň v rokoch 2017 a 2018 pozorovaný výskyt atrazinu a DEA, súhlasili tieto dve hodnoty R_S SR a R_S POCIS v podstate len v Jánovciach v 2017 a len približne súhlasili aj v Slovenskej Novej Vsi, opäť len v roku 2017. Otázka možných dôvodov týchto odchýlok ostáva nateraz otvorená. Z vyššie uvedených skutočností vyplýva, že táto metóda má značný potenciál, ako „*in-situ*“ kalibračná metóda pre odhad vzorkovacích rýchlostí pre POCIS vzorkovače a následný prepočet na TWA, avšak jej aplikácia by si vyžadovala dôkladnejšie štúdium a prípadne aj zahrnutie polarít vzorkovaných látok (vyjadrenej ako $\log K_{ow}$), prípadne ďalších deskriptorov molekulovej štruktúry do celkového modelu pre výpočet TWA vo vode.

5.5 Trendy koncentrácií v pasívnych vzorkovačoch z podzemných vôd

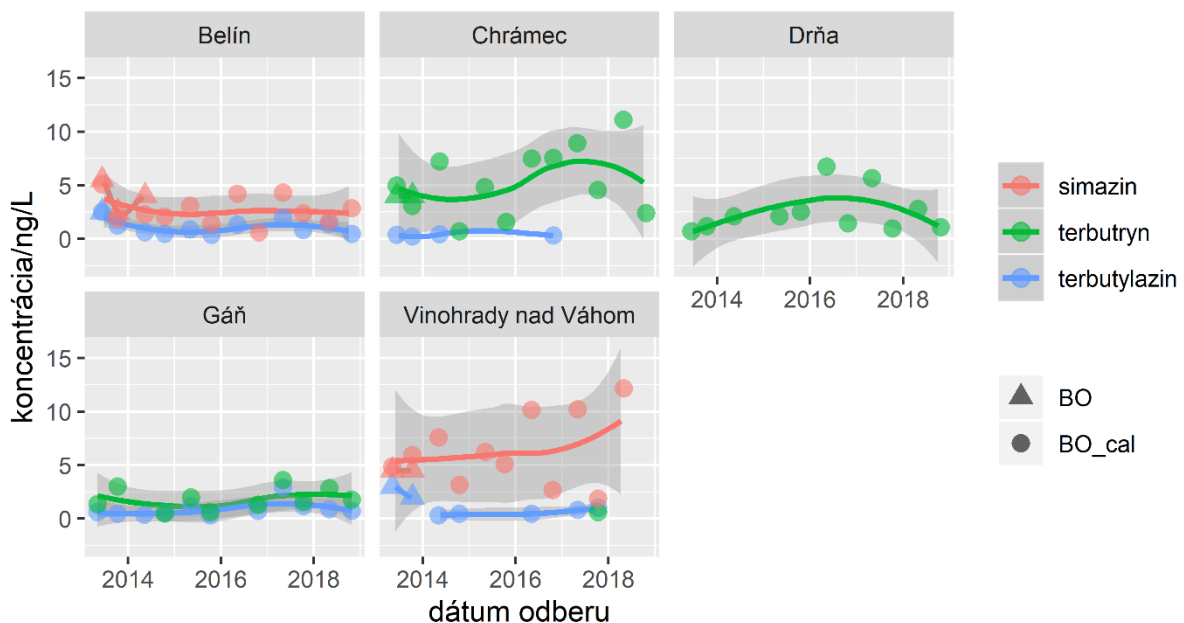
Ak by sme chceli použiť koncentrácie znečisťujúcich látok vo vzorkovačoch pre odhad trendov výskytu a znečistenia pesticídnymi látkami a ich degradačnými produktami v podzemných vodách, je potrebné mať na pamäti vyššie spomínanú variabilitu vzorkovacej rýchlosti a jej závislosť od celej plejády vonkajších (podmienky v mieste odberu) aj vnútorných ($\log K_{ow}$) faktorov. Pripomíname, že vzorkovacia rýchlosť je kľúčový parameter, od ktorého závisí množstvo naakumulovaných látok pri expozícii vzorkovača vo vodnom prostredí počas lineárnej fázy ($t_{1/2}$, obr. 4) vzorkovania. V prípade, že doba expozície prekročí hodnotu $t_{1/2}$, situácia sa dodatočne komplikuje nástupom kinetického režimu. Bolo by preto nesprávne považovať vzorkovaciu rýchlosť za konštantu, či už pre danú látku alebo miesto odberu, alebo aj ich kombináciu. Ak by sme totiž pripustili takéto zjednodušenie a uvažovali s konštantnou hodnotou vzorkovacej rýchlosti pre zvolenú kombináciu ukazovateľ a lokalita, mohlo by sa stať, že by sme trend vo vývoji vzorkovacej rýchlosti považovali za trend vývoja koncentrácie vybraného ukazovateľa v podzemnej vode. Ako príklad nám môže poslúžiť situácia v lokalite Belín, ktorá je graficky znázornená na obrázku 18 ako porovnanie vývoja koncentrácií v bodových odberoch, v pasívnych odberoch a vzorkovacích rýchlosti vypočítaných z týchto údajov. Aby sme zistili vzájomnú súvislosť jednotlivých typov trendov vypočítali sme korelačný koeficient zo vzájomne prislúchajúcich bodov (spoločný dátum odberu a ukazovateľ). Korelačný koeficient (Pearsonov korelačný koeficient) medzi koncentraciami v pasívnych vzorkovačoch a vypočítanými vzorkovacími rýchlosťami je $\rho = 0.9698$ (pre



Obr. 18 Porovnanie trendov koncentrácií v bodových odberoch, v pasívnych odberoch (30 dňová expozícia) a vzorkovacích rýchlostí v lokalite Belín pre ukazovatele atrazín a DEA

atrazín) resp. $\rho = 0.9110$ (pre DEA), čo naznačuje „veľmi silnú“ koreláciu medzi týmito dvoma veličinami. Naproti tomu korelácia medzi koncentraciami v pasívnych vzorkovačoch a v bodových odberoch je len „slabá“ alebo „mierna“ a navyše je negatívna $\rho = -0.2215$ (pre DEA) resp. $\rho = -0.4187$ (pre atrazín). Z uvedeného vyplýva, že pre vybranú lokalitu (Belín) a ukazovatele (atrazín a DEA) na pozorované koncentrácie v pasívnych vzorkovačoch oveľa viac vplýva vzorkovacia rýchlosť ako koncentrácia samotných látok vo vzorkovanej vode. V priebežnej správe z roku 2018 sa pozoroval v niektorých prípadoch (ukazovatele prochloraz, propiconazol, chlortoluron, carbendazim) podobný trend, to znamená s rastúcou koncentráciou v bodových odberoch rástla koncentrácia v pasívnych vzorkovačoch len veľmi málo alebo vôbec alebo dokonca klesala. V niektorých ďalších prípadoch (lokalitách), napr. pre ukazovatele atrazín, DEA alebo prometryn sa po zohľadnení všetkých vtedy dostupných nameraných dát prejavila zjavná pozitívna korelácia (s koncentráciou v bodových odberoch rástla aj koncentrácia v pasívnych vzorkovačoch). Nedá sa preto všeobecne povedať, že koncentrácie znečisťujúcich látok naakumulovaných v pasívnych vzorkovačoch odrážajú trendy koncentrácií vo vode – môže sa totiž stať, že podmienky počas expozície (prúdenie, teplota, pH, iónová sila atď.), ktoré sa odrážajú vo vzorkovacej rýchlosti majú podstatne silnejší vplyv na rýchlosť akumulácie látok vo vzorkovači ako samotná koncentrácia týchto látok vo vzorkovanom médiu (vode).

Ak by sme napriek vyššie uvedeným rizikám mohli v istých prípadoch považovať vzorkovacie rýchlosti za konštantnú, táto by nám poslúžila k výpočtu TWA koncentrácií v podzemnej vode tam, kde chýba údaj z bodového odberu. Tým by sme naplnili cieľ využitia pasívneho vzorkovania ako komplementárnej odberovej metódy, za účelom získania dodatočných informácií o výskyte a koncentráciách znečisťujúcich látok tam, kde metóda bodového odberu nemá dostatočnú citlivosť. Preto sme vypočítali a graficky zobrazili trendy (obr. 19) vo vývoji koncentrácií TWA pre ukazovatele, ktoré síce neboli pozorované v bodových odberoch po väčšinu trvania celej štúdie, iba na začiatku (jar 2013 – jar 2014), no pravidelne sa pozorovali v pasívnych odberoch (simazin, terbutryn, terbutylazin). U žiadneho z týchto ukazovateľov však nepozorujeme významný nárast koncentrácií, možno s výnimkou simazinu vo Vinohradoch nad Váhom, no i po zohľadnení neistoty výsledku, ktorú do výpočtu vnáša neistota vzorkovacej rýchlosti, by sa v danom časovom úseku medzi rokmi 2014 až 2018 mali tieto ukazovatele vyskytovať iba v koncentráciách hlboko pod legislatívnym limitom pre podzemné vody (100 ng/L).



Obr. 19 Porovnanie trendov koncentrácií troch rôznych ukazovateľov v podzemnej vode z bodových odberov (BO) a vypočítaných ako TWA z pasívnych odberov (BO_cal) a príslušných vzorkovacích rýchlostí dosadených ako medián(R_s)

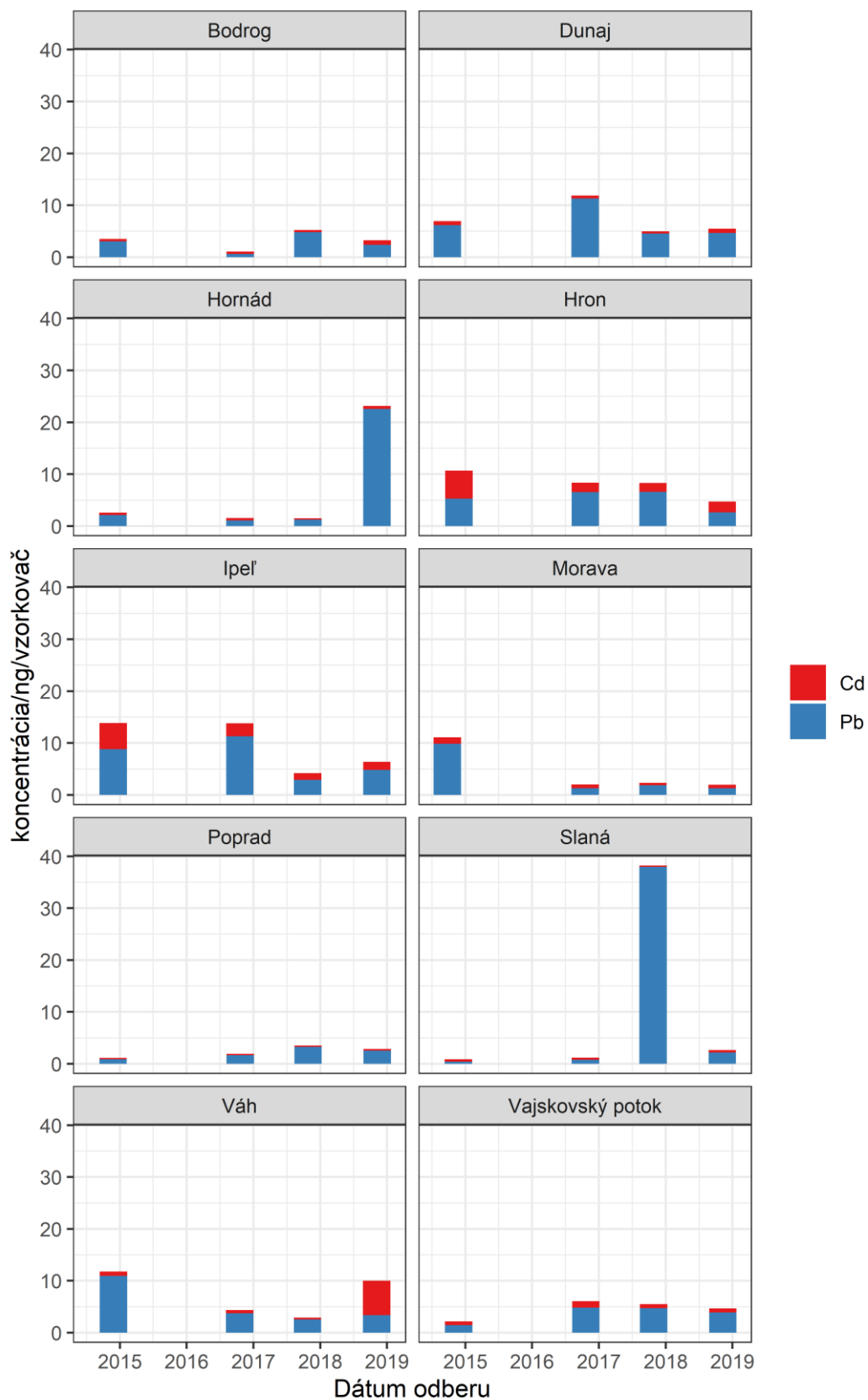
5.6 Monitorovanie dlhodobých trendov pomocou pasívneho vzorkovania

Monitoring trendov pomocou pasívneho vzorkovania sa v SR vykonáva ako doplnková metóda k monitorovaniu znečistenia v sedimentoch a v biote. Smernica 2013/39/EU[1] definuje ukazovatele, ktoré sa majú monitorovať a Rámcový program monitorovania na roky 2016-2021 uvádza aj lokality a zodpovedajúce matrice pre jednotlivé ukazovatele.[113] Odberové profily pre pasívne vzorkovanie za účelom sledovania dlhodobých trendov znečistenia na hraničných tokoch v SR sú znázornené na mape na obrázku 3. V čase písania tejto správy boli k dispozícii výsledky z pasívnych vzorkovačov DGT pre ukazovatele Pb a Cd za roky 2014 a 2016-2018. Pre perfluorované zlúčeniny (PFOS) ako aj pre ďalšie ukazovatele z kategórie pesticídnych látok a liečiv zo vzorkovačov POCIS za rok 2014 (boli už prezentované v priebežnej správe [67]) a pre niektoré ďalšie látky (PCB, PAU) získané zo vzorkovačov SPMD za roky 2014 a 2016. Tieto sú prezentované aj v tejto záverečnej správe.

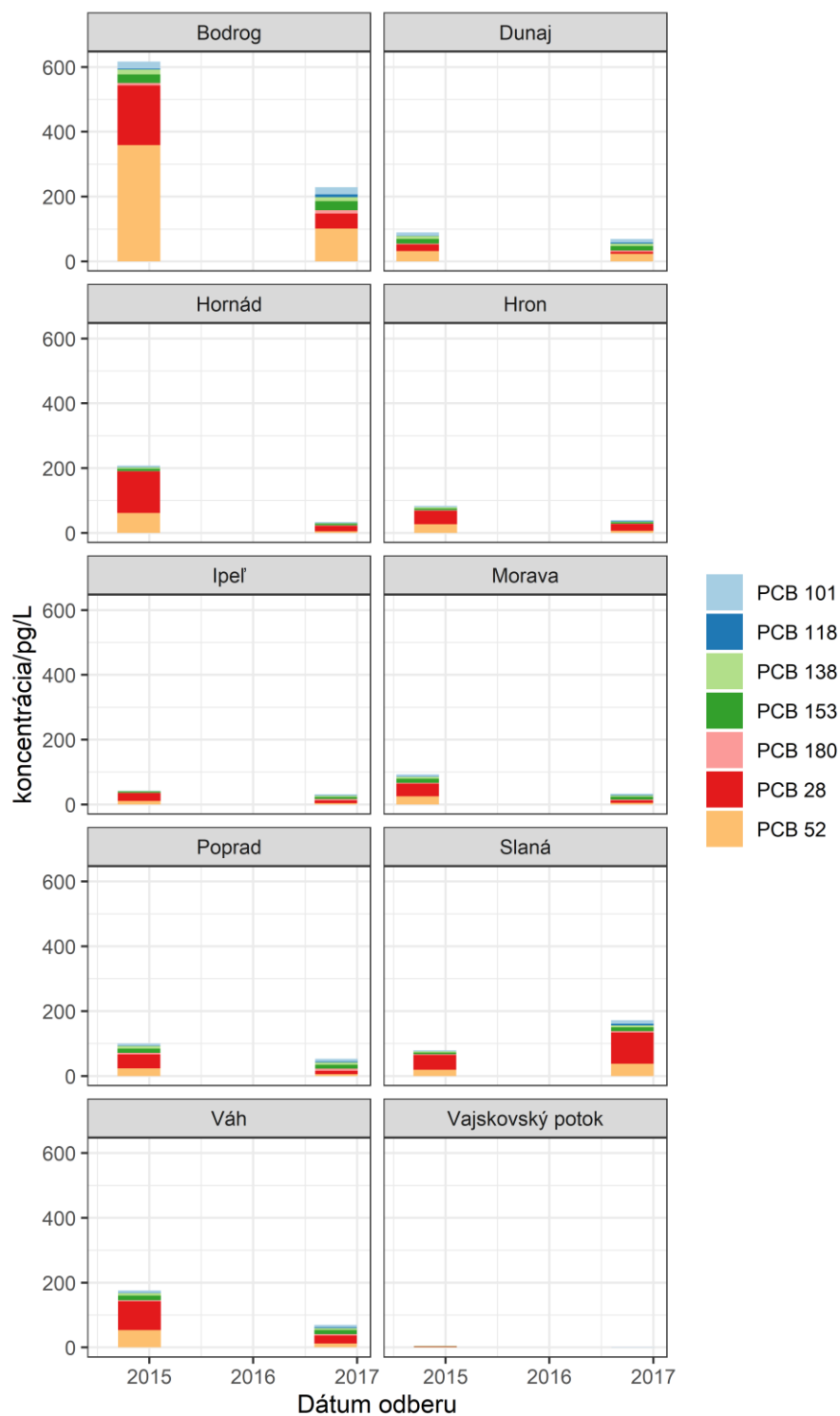
Stĺpcové grafy na obrázku 20 zobrazujú trendy znečistenia ťažkými kovmi (Cd a Pb) zaznamenané vo vzorkovačoch DGT. Na lokalitách na tokoch Hron a Ipeľ sa ukazuje relatívne vyššia miera znečistenia kadmium, v porovnaní s ostatnými lokalitami. Z uvedených výsledkov sa ani na jednej z lokalít nedá pozorovať jednoznačný klesajúci alebo stúpajúci trend znečistenia týmito ťažkými kovmi, len ojedinelé pozitívne výkyvy vo výskyte olova (Slaná 2017 a Hornád 2018).

Pokiaľ ide o znečistenie PCB látkami, tu poskytuje náhľad obrázok 21. Tu je badať opakovaný zvýšený výskyt polychlorovaných bifenylov na rieke Bodrog, čo by sme mohli prisúdiť postupnému transportu týchto látok zo zdroja v areály bývalého Chemko-Strážske cez rieku Laborec a Latorica až na odberový profil Viničky/Streda nad Bodrogom. V roku 2016 sa ukazuje, že by mohlo dôjsť k miernemu poklesu znečistenia týmito vysoko toxickými látkami no treba vziať do úvahy aj prirodzenú variabilitu výsledkov pri použitej metóde. Nasledujúce roky by mohli viesť viac svetla do tohto problému.

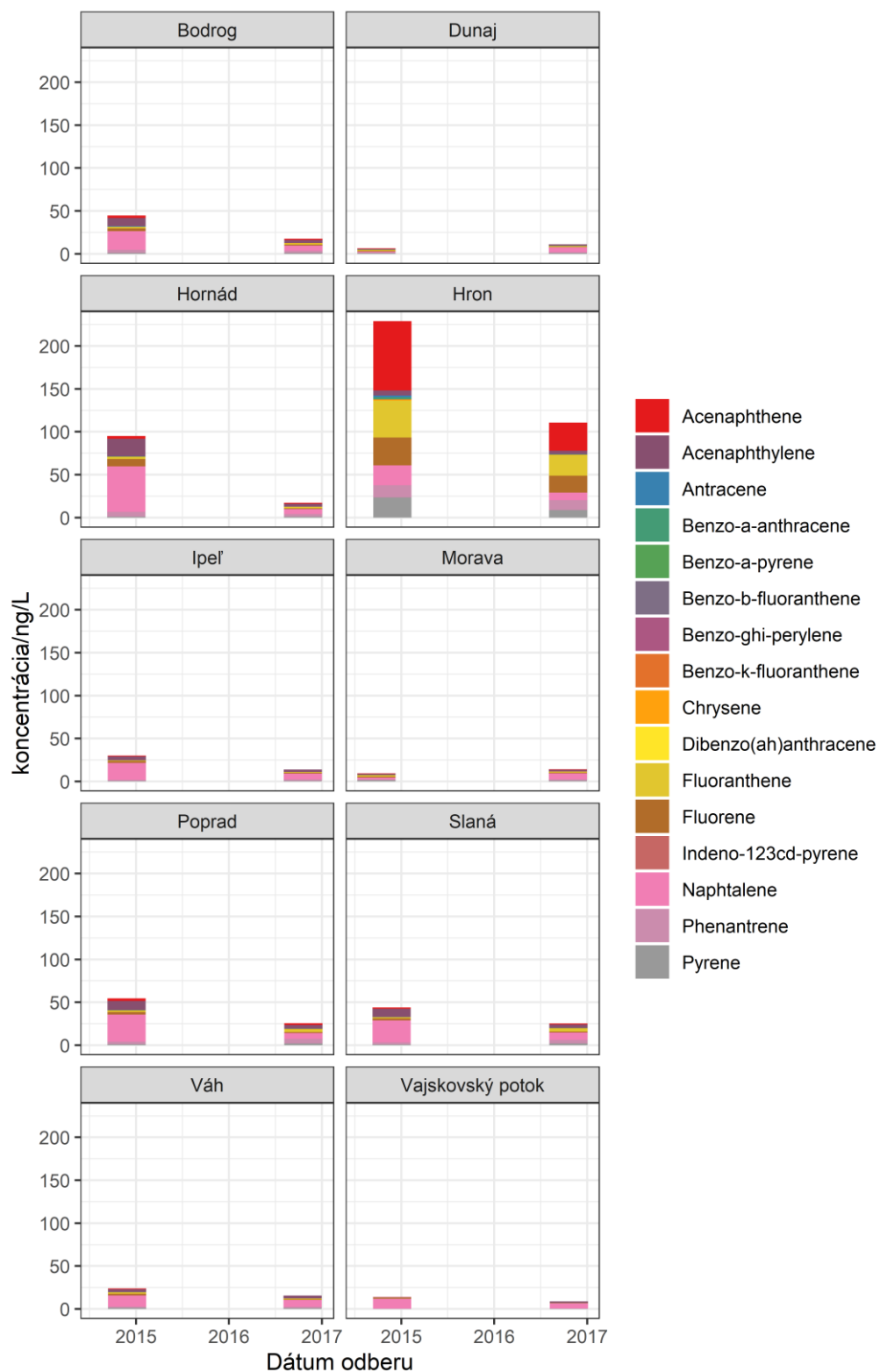
Z obrázka 22 sú zrejmé aj nadmerné hodnoty koncentrácií polyaromatických uhľovodíkov (PAU) relatívne voči ostatným v lokalite HRON-Kamenica nad Hronom, najmä čo sa týka ukazovateľov acenaftén, fluorantén, fluorén a pyrén. Takéto pozorovanie poukazuje na bodový zdroj znečistenia v blízkosti odberového profilu, ktorý sa nám však doteraz nepodarilo vypátrať. V blízkosti odberového miesta sa síce nachádza komunálna ČOV, ktorá ústi do rieky asi 100 metrov nad odberovým miestom, avšak z pohľadu znečistenia PAU by to nemal byť relevantný zdroj. Výsledky z nasledujúcich odberov (v rokoch 2017 a 2018) ukážu, či sa jedná o prechodný stav alebo pretrvávajúci problém.



Obr. 20 Porovnanie trendov koncentrácií kadmia a olova pre sledované lokality v pasívnych vzorkovačoch DGT



Obr. 21 Porovnanie trendov koncentrácií PCB látok v rokoch 2014 a 2016 pre sledované lokality, z pasívnych vzorkovačov SPMD – prepočítané na koncentráciu vo vode



Obr. 22 Porovnanie koncentrácií polyaromatických uhl'ovodíkov v rokoch 2014 a 2016 pre sledované lokality z pasívnych vzorkovačov SPMD – prepočítané na koncentráciu vo vode

6 Záver

Použitie pasívnych vzorkovačov je prínosom z hľadiska dlhodobého monitorovania znečistenia podzemných vôd, keďže pracujú v integratívnom režime akumulácie znečisťujúcich látok, avšak je potrebné vytvoriť dokonalejšie modely pre výpočet priemernej koncentrácie znečisťujúcich látok vo vode. Ukazuje sa, že do modelu je potrebné zahrnúť aj prípadné rozdiely v prúde podzemnej vody v jednotlivých lokalitách (vrtoch) ako aj ďalšie parametre ako teplota, pH a pod. Na vzorkovacu rýchlость okrem toho významne vplyva aj polarita látok reprezentovaná rozdeľovacím koeficientom oktanol-voda. Použitie paralelnej expozície silikónových vzorkovačov nasiaknutých PRC má značný potenciál, ako „*in-situ*“ kalibračná metóda pre odhad vzorkovacích rýchlostí pre POCIS vzorkovače a následný prepočet na TWA, avšak jej aplikácia by si vyžadovala dôkladnejšie štúdium a pomerne rozsiahle testovanie v teréne. Veľký prínos má pasívne vzorkovanie v prípadoch, kedy analýza bodových odberov podzemných vôd nemá dostatočnú citlivosť, vtedy pasívne vzorkovanie poskytuje komplementárne informácie o znečistení, avšak treba mať na pamäti limitácie tejto techniky s ohľadom na možnú variabilitu vzorkovacej rýchlости.

Monitorovanie dlhodobých trendov znečistenia povrchových vôd sa doplnkovo uskutočňuje aj pomocou pasívnych vzorkovačov na vybraných hraničných tokoch. Výsledky z roku 2014 a 2016 sa budú aj naďalej porovnávať z výsledkami z nasledujúcich rokov, aby sa mohlo pristúpiť k samotnému účelu – zisťovaniu trendov znečistenia. Pri optimalizácii technických aspektov odberov sa nám podarilo minimalizovať škody na pasívnych vzorkovačoch v teréne a predchádzať tak strate nie len drahého vybavenia, ale aj cenných údajov.

7 Literatúra

- [1] E. Community, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013, 2013.
- [2] E. Community, Directive 2000/60/CE of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, 2000.
- [3] EU, Common Implementation Strategy Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under WFD, 2009.
- [4] Guidance on passive sampling in surface waters - INTERNATIONAL STANDARD waters - ISO 5667-23, 2011 (2011).
- [5] I. Allan, B. Vrana, R. Greenwood, G. Mills, B. Roig, C. Gonzalez, A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive, *Talanta*. 69 (2006) 302–322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>.
- [6] R. Greenwood, G. Mills, B. Roig, Introduction to emerging tools and their use in water monitoring, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 26 (2007) 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.12.006>.
- [7] Y. Madrid, Z.P. Zayas, Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 26 (2007) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.002>.
- [8] I. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G. Mills, A.M. Fouillac, R. Greenwood, Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water, *Journal of Environmental Monitoring*. 10 (2008) 821–829. <https://doi.org/10.1039/b802581a>.
- [9] NORMAN, NORMAN Expert Group Meeting: Passive Sampling of Emerging Pollutants: state of the art and perspectives, 27 May 2009, Workshop, Prague, Czech Republic, (2009). <http://www.norman-network.net/?q=node/120> (accessed January 6, 2019).
- [10] F. Smedes, D. Bakker, J. de Weert, The use of passive sampling in WFD monitoring, *Deltares*. (2010).
- [11] Deltares, Include passive sampling in WFD-monitoring? Passive Sampling, Utrecht, The Netherlands, Workshop, 9–10 November 2011., (2011). <http://www.passivesampling.net/utrechtworkshop/> (accessed January 6, 2019).
- [12] G. Poulier, S. Lissalde, A. Charriau, R. Buzier, F. Delmas, K. Gery, A. Moreira, G. Guibaud, N. Mazzella, Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed, *Science of the Total Environment*. 497–498 (2014) 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001>.
- [13] L. Jones, J. Ronan, B. McHugh, E. McGovern, F. Regan, Emerging priority substances in the aquatic environment: A role for passive sampling in supporting WFD monitoring and compliance, *Analytical Methods*. 7 (2015) 7976–7984. <https://doi.org/10.1039/c5ay01059d>.

- [14] B. Vrana, F. Smedes, R. Prokeš, R. Loos, N. Mazzella, C. Mieke, H. Budzinski, E. Vermeirssen, T. Ocelka, A. Gravell, S.L. Kaserzon, An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 76 (2016) 153–165. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2015.10.013>.
- [15] K. Booij, C.D. Robinson, R.M. Burgess, P. Mayer, C.A. Roberts, L. Ahrens, I. Allan, J. Brant, L. Jones, U.R. Kraus, M.M. Larsen, P. Lepom, J. Petersen, D. Pröfrock, P. Roose, S. Schäfer, F. Smedes, C. Tixier, K. Vorkamp, P. Whitehouse, Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment, *Environmental Science and Technology*. 50 (2016) 3–17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04050>.
- [16] G. Mills, B. Vrana, R. Greenwood, The Potential of Passive Sampling to Support Regulatory Monitoring of the Chemical Quality of Environmental Waters, in: *Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring*, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470745427.ch2a>.
- [17] D.L. McDermott, K.D. Reiszner, P.W. West, Development of Long-Term Sulfur Dioxide Monitor Using Permeation Sampling, *Environmental Science and Technology*. 13 (1979) 1087–1090. <https://doi.org/10.1021/es60157a004>.
- [18] J.K. Hardy, P.K. Dasgupta, K.D. Reiszner, P.W. West, A Personal Chlorine Monitor Utilizing Permeation Sampling, *Environmental Science and Technology*. 13 (1979) 1090–1093. <https://doi.org/10.1021/es60157a005>.
- [19] A. Bailey, P.A. Hollingdale-Smith, A Personal Diffusion Sampler for Evaluating Time Weighted Exposure To Organic Gases and Vapours, *The Annals of Occupational Hygiene*. 20 (1977) 345–356. <https://doi.org/10.1093/annhyg/20.4.345>.
- [20] E.D. Palmes, A.F. Gunnison, Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants, *American Industrial Hygiene Association Journal*. 34 (1973) 78–81. <https://doi.org/10.1080/0002889738506810>.
- [21] A. Södergren, Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms, *Environmental Science & Technology*. 21 (1987) 855–859. <https://doi.org/10.1021/es00163a001>.
- [22] D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, S.E. Manahan, Development of an integrative sampler for polar organic chemicals in water, *ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints*. 40 (2000) 71–74. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/70022932>.
- [23] S. Seethapathy, T. Górecki, X. Li, Passive sampling in environmental analysis, *Journal of Chromatography A*. 1184 (2008) 234–253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.07.070>.
- [24] B. Vrana, I. Allan, R. Greenwood, G. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 24 (2005) 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.
- [25] B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, M. Urbanowicz, J. Namieśnik, Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 396 (2010) 273–296. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3244-4>.

- [26] F. Stuer-Lauridsen, Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment, *Environmental Pollution*. 136 (2005) 503–524. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.004>.
- [27] C. Berho, B. Claude, E. Coisy, A. Togola, S. Bayoudh, P. Morin, L. Amalric, Laboratory calibration of a POCIS-like sampler based on molecularly imprinted polymers for glyphosate and AMPA sampling in water, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 409 (2017) 2029–2035. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0150-4>.
- [28] H. Franquet-Griell, V. Pueyo, J. Silva, V.M. Orera, S. Lacorte, Development of a macroporous ceramic passive sampler for the monitoring of cytostatic drugs in water, *Chemosphere*. 182 (2017) 681–690. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.051>.
- [29] R. Guibal, R. Buzier, A. Charriau, S. Lissalde, G. Guibaud, Passive sampling of anionic pesticides using the Diffusive Gradients in Thin films technique (DGT), *Analytica Chimica Acta*. 966 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.007>.
- [30] Y. Jeong, A. Schäffer, K. Smith, Comparison of the sampling rates and partitioning behaviour of polar and non-polar contaminants in the polar organic chemical integrative sampler and a monophasic mixed polymer sampler for application as an equilibrium passive sampler, *Science of The Total Environment*. 627 (2018) 905–915. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.273>.
- [31] E.F. Valenzuela, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water, *Analytica Chimica Acta*. 1054 (2019) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.017>.
- [32] M. Caban, H. Męczykowska, P. Stepnowski, Application of the PASSIL technique for the passive sampling of exemplary polar contaminants (pharmaceuticals and phenolic derivatives) from water, *Talanta*. 155 (2016) 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.035>.
- [33] J. Rozemeijer, Y. van der Velde, H. de Jonge, F. van Geer, H.P. Broers, M. Bierkens, Application and evaluation of a new passive sampler for measuring average solute concentrations in a catchment scale water quality monitoring study, *Environmental Science and Technology*. 44 (2010) 1353–1359. <https://doi.org/10.1021/es903068h>.
- [34] J. Urík, B. Vrana, An improved design of a passive sampler for polar organic compounds based on diffusion in agarose hydrogel, *Environmental Science and Pollution Research*. (2019) 15273–15284. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04843-6>.
- [35] Clarivate Analytics (United States), Web of Science, (n.d.). <http://isiknowledge.com> (accessed December 28, 2019).
- [36] T. Lobpreis, B. Vrana, K. Dercová, Inovatívne prístupy k monitorovaniu organických kontaminantov vo vodnom prostredí použitím pasívneho vzorkovania, *Chemicke Listy*. 103 (2009) 548–558.
- [37] W. Brack, V. Dulio, M. Ågerstrand, I. Allan, R. Altenburger, M. Brinkmann, D. Bunke, R.M. Burgess, I. Cousins, B.I. Escher, F.J. Hernández, L.M. Hewitt, K. Hilscherová, J. Hollender, H. Hollert, R. Kase, B. Klauer, C. Lindim, D.L. Herráez, C. Miège, J. Munthe, S. O'Toole, L. Posthuma, H. Rüdél, R.B. Schäfer, M. Sengl, F. Smedes, D. van de Meent, P.J. van den Brink, J. van Gils, A.P. van Wezel, A.D. Vethaak, E. Vermeirssen, P.C. von der Ohe, B. Vrana, Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination

- in European surface water resources, *Science of the Total Environment*. 576 (2017) 720–737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>.
- [38] B. Vrana, P. Tölgyessy, K. Šilharová, Využitie pasívneho vzorkovania na monitorovanie hydrofóbných organických kontaminantov vo vodnom prostredí, in: n.d.: pp. 124–131.
- [39] K. Ward, G. Nicholas, H. Rieck, J. Taylor, M. Weegar, P. Ollila, *Technology Overview of Passive Sampler Technologies*, (2008). <https://doi.org/10.1093/acrefore/9780199975839.013.625>.
- [40] F. Smedes, K. Booij, *Ices Techniques in Marine Environmental Sciences No. 52 Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers International Council for the Exploration of the Sea Conseil*, (2012). <http://www.rs.passivesampling.net/PSguidanceTimes52.pdf>.
- [41] M. Shaw, J.F. Mueller, Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations?, *Environmental Science & Technology*. 43 (2009) 1443–1448. <https://doi.org/10.1021/es8021446>.
- [42] D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, T.L. Jones-Lepp, D.T. Getting, J.P. Goddard, S.E. Manahan, Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23 (2004) 1640–1648. <https://doi.org/10.1897/03-603>.
- [43] W.B. Hapke, J.L. Morace, E.B. Nilsen, D.A. Alvarez, K. Masterson, Year-round monitoring of contaminants in Neal and Rogers Creeks, Hood River basin, Oregon, 2011-12, and assessment of risks to salmonids, *PLoS ONE*. 11 (2016). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0158175>.
- [44] Y. Jeong, A. Schäffer, K. Smith, A comparison of equilibrium and kinetic passive sampling for the monitoring of aquatic organic contaminants in German rivers, *Water Research*. 145 (2018) 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.016>.
- [45] N. Mazzella, J.-F. Dubernet, F. Delmas, Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments, *Journal of Chromatography A*. 1154 (2007) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.087>.
- [46] P.C. von der Ohe, V. Dulio, J. Slobodník, E. de Deckere, R. Kühne, R.U. Ebert, A. Ginebreda, W. de Cooman, G. Schüürmann, W. Brack, A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive, *Science of the Total Environment*. 409 (2011) 2064–2077. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.054>.
- [47] T. Górecki, J. Namieśnik, Passive sampling, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 21 (2002) 276–291. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7).
- [48] J. Namieśnik, B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, M. Partyka, A. Wasik, Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 381 (2005) 279–301. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>.
- [49] F. Reichenberg, P. Mayer, Two Complementary Sides of Bioavailability: Accessibility and Chemical Activity of Organic Contaminants in Sediments and Soils, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25 (2006) 1239. <https://doi.org/10.1897/05-458R.1>.

- [50] J.C. Carlson, J.K. Challis, M.L. Hanson, C.S. Wong, Stability of pharmaceuticals and other polar organic compounds stored on polar organic chemical integrative samplers and solid-phase extraction cartridges, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 32 (2013) 337–344. <https://doi.org/10.1002/etc.2076>.
- [51] C. Miège, H. Budzinski, R. Jacquet, C. Soulier, T. Pelte, M. Coquery, Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water, *J. Environ. Monit.* 14 (2012) 626–635. <https://doi.org/10.1039/C1EM10730E>.
- [52] C. Harman, I. Allan, P.S. Bäuerlein, The challenge of exposure correction for polar passive samplers the PRC and the POCIS, *Environmental Science and Technology*. 45 (2011) 9120–9121. <https://doi.org/10.1021/es2033789>.
- [53] C. Harman, I. Allan, E. Vermeirssen, Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 31 (2012) 2724–2738. <https://doi.org/10.1002/etc.2011>.
- [54] M. Bernard, S. Boutry, S. Lissalde, G. Guibaud, M. Saüt, J.-P. Rebillard, N. Mazzella, Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed, *Science of The Total Environment*. 651 (2019) 684–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.202>.
- [55] L. Gobelius, C. Persson, K. Wiberg, L. Ahrens, Calibration and application of passive sampling for per- and polyfluoroalkyl substances in a drinking water treatment plant, *Journal of Hazardous Materials*. 362 (2019) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.005>.
- [56] L. Ahrens, A. Daneshvar, A.E. Lau, J. Kreuger, Concentrations, fluxes and field calibration of passive water samplers for pesticides and hazard-based risk assessment, *Science of The Total Environment*. 637–638 (2018) 835–843. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.039>.
- [57] X. Gong, K. Li, C. Wu, L. Wang, H. Sun, Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 17 (2018) 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2018.01.002>.
- [58] Y. Li, C. Yang, D. Zha, L. Wang, G. Lu, Q. Sun, D. Wu, In situ calibration of polar organic chemical integrative samplers to monitor organophosphate flame retardants in river water using polyethersulfone membranes with performance reference compounds, *Science of the Total Environment*. 610–611 (2018) 1356–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.234>.
- [59] H. Lis, P. Kobylis, P. Stepnowski, M. Caban, Calibration of POCIS and PASSIL passive samplers – influence of humic acids, *Special Issue Conference Abstract Book CNS 2018*. 1 (2018) 25–26. <https://doi.org/10.31708/spi3.18/hlis.cns18>.
- [60] K. Booij, N.L. Maarsen, M. Theeuwen, R. van Bommel, A method to account for the effect of hydrodynamics on polar organic compound uptake by passive samplers, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 36 (2017) 1517–1524. <https://doi.org/10.1002/etc.3700>.
- [61] H. Męczykowska, P. Kobylis, P. Stepnowski, M. Caban, Calibration of Passive Samplers for the Monitoring of Pharmaceuticals in Water—Sampling Rate Variation, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 47 (2017) 204–222. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1259063>.

- [62] R. Guibal, S. Lissalde, J. Leblanc, K. Cleries, A. Charriau, G. Poulier, N. Mazzella, J.P. Rebillard, Y. Brizard, G. Guibaud, Two sampling strategies for an overview of pesticide contamination in an agriculture-extensive headwater stream, *Environmental Science and Pollution Research*. 25 (2018) 14280–14293. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9883-7>.
- [63] I. Ibrahim, A. Togola, C. Gonzalez, In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water, *Talanta*. 116 (2013) 495–500. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.028>.
- [64] C. Berho, A. Togola, C. Coureau, J.-P. Ghestem, L. Amalric, Applicability of polar organic compound integrative samplers for monitoring pesticides in groundwater, *Environmental Science and Pollution Research*. 20 (2013) 5220–5228. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1508-1>.
- [65] J. Criquet, D. Dumoulin, M. Howsam, L. Mondamert, J.-F. Goossens, J. Prygiel, G. Billon, Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study, *Science of The Total Environment*. 609 (2017) 982–991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.227>.
- [66] SR, Zákon č. 364/2004 Z. z. - VODNÝ ZÁKON, 2011.
- [67] P. Tarábek, Vývoj a aplikácia metód pasívneho vzorkovania – priebežná správa, 2015-2018, Bratislava, 2018.
- [68] SR, Nariadenie vlády č. 167/2015 Z. z. Nariadenie vlády Slovenskej republiky, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky., 2015.
- [69] G. Mills, A. Gravell, B. Vrana, C. Harman, H. Budzinski, N. Mazzella, T. Ocelka, Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices – an updated commentary on the current state of the art, *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 16 (2014) 369–373. <https://doi.org/10.1039/C3EM00585B>.
- [70] European Union, CIS-WFD Guidance Document No. 32 On biota monitoring (the implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive Technical Report 2014-083, Office for Official Publications of the European Communities, 2014. (2014). <https://doi.org/10.2779/833200>.
- [71] J.N. Huckins, J.D. Petty, K. Booij, *Monitors of Organic Chemicals in the Environment - Semipermeable Membrane Devices*, Springer US, 2006. <https://doi.org/10.1007/0-387-35414-X>.
- [72] R.G. Adams, R. Lohmann, L.A. Fernandez, J.K. MacFarlane, Polyethylene Devices: Passive Samplers for Measuring Dissolved Hydrophobic Organic Compounds in Aquatic Environments, *Environmental Science & Technology*. 41 (2007) 1317–1323. <https://doi.org/10.1021/es0621593>.
- [73] G. Cornelissen, A. Pettersen, D. Broman, P. Mayer, G.D. Breedveld, Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations., *Environmental Toxicology and Chemistry*. 27 (2008) 499–508. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18516795> (accessed January 11, 2019).
- [74] K. Booij, H.E. Hofmans, C. v. Fischer, E.M. van Weerlee, Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density

- polyethylene membranes, *Environmental Science and Technology*. 37 (2003) 361–366. <https://doi.org/10.1021/es025739i>.
- [75] T.P. Rusina, F. Smedes, M. Koblizkova, J. Klanova, Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties, *Environmental Science & Technology*. 44 (2010) 362–367. <https://doi.org/10.1021/es900938r>.
- [76] K. Booij, F. Smedes, An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers, *Environmental Science & Technology*. 44 (2010) 6789–6794. <https://doi.org/10.1021/es101321v>.
- [77] I. Allan, K. Booij, A. Paschke, B. Vrana, G. Mills, R. Greenwood, Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances, *Environmental Science & Technology*. 43 (2009) 5383–5390. <https://doi.org/10.1021/es900608w>.
- [78] R. Lohmann, K. Booij, F. Smedes, B. Vrana, Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water, *Environmental Science and Pollution Research*. 19 (2012) 1885–1895. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0748-9>.
- [79] P. Mayer, D. Tolls, J., Hermens, J. L. M., Mackay, Equilibrium sampling devices, *Environmental Science & Technology*. 37 (2003) 184A-191A. [https://doi.org/10.1016/S0889-8561\(03\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0889-8561(03)00030-4).
- [80] H. Li, P.A. Helm, G. Paterson, C.D. Metcalfe, The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS), *Chemosphere*. 83 (2011) 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.071>.
- [81] V.T. Djomte, R.B. Taylor, S. Chen, K. Booij, C.K. Chambliss, Effects of hydrodynamic conditions and temperature on polar organic chemical integrative sampling rates, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 37 (2018) 2331–2339. <https://doi.org/10.1002/etc.4225>.
- [82] J.N. Huckins, J.D. Petty, J.A. Lebo, F. v. Almeida, K. Booij, D.A. Alvarez, W.L. Cranor, R.C. Clark, B.B. Mogensen, Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices, *Environmental Science & Technology*. 36 (2002) 85–91. <https://doi.org/10.1021/es010991w>.
- [83] K. Booij, H.M. Sleiderink, F. Smedes, Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 17 (1998) 1236–1245. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1998\)017<1236:CTUKOS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1998)017<1236:CTUKOS>2.3.CO;2).
- [84] K. Booij, F. Smedes, E.M. van Weerlee, Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers, *Chemosphere*. 46 (2002) 1157–1161. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00200-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00200-4).
- [85] Y. Li, C. Yao, D. Zha, W. Yang, G. Lu, Selection of performance reference compound (PRC) for passive sampling of pharmaceutical residues in an effluent dominated river, *Chemosphere*. 211 (2018) 884–892. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.179>.
- [86] I. Carpinteiro, A. Schopfer, N. Estoppey, C. Fong, D. Grandjean, L.F. de Alencastro, Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic chemical integrative samplers (POCIS) in rivers, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408 (2016) 1067–1078. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9199-8>.

- [87] S.L. Kaserzon, D.W. Hawker, K. Booij, D.S. O'Brien, K. Kennedy, E. Vermeirssen, J.F. Mueller, Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: In-situ calibration, *Environmental Pollution*. 186 (2014) 98–103. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.11.030>.
- [88] A. Belles, N. Tapie, P. Pardon, H. Budzinski, Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 406 (2014) 1131–1140. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7297-z>.
- [89] S. Lissalde, N. Mazzella, P. Mazellier, Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions, *Science of the Total Environment*. 488–489 (2014) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.069>.
- [90] I. Carpinteiro, A. Schopfer, N. Estoppey, L.F. de Alencastro, Study of performance reference compounds for the estimation of levels of emerging polar contaminants in water, in: 38th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 2014. <http://infoscience.epfl.ch/record/201578>.
- [91] H. Liu, C. Wong, E. Zeng, Recognizing the limitations of performance reference compound (PRC)-calibration technique in passive water sampling, *Environmental Science & Technology*. (2013) 10104–10105. <https://doi.org/10.1021/es403353d>.
- [92] D. O'Brien, T. Komarova, J.F. Mueller, Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor, *Marine Pollution Bulletin*. 64 (2012) 1005–1011. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.02.004>.
- [93] D. Sara O'Brien, B. Chiswell, J.F. Mueller, A novel method for the in situ calibration of flow effects on a phosphate passive sampler, *Journal of Environmental Monitoring*. 11 (2009) 212–219. <https://doi.org/10.1039/b809901d>.
- [94] B. Vrana, Vývoj metód pasívneho vzorkovania znečisťujúcich látok vo vodnom prostredí Habilitační práce, 2015.
- [95] D.A. Alvarez, J.N. Huckins, J.D. Petty, T.L. Jones-Lepp, F. Stuer-Lauridsen, D.T. Getting, J.P. Goddard, A. Gravell, Chapter 1 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS), in: R. Greenwood, G. Mills, B.B.T.-C.A.C. Vrana (Eds.), *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Elsevier, 2007: pp. 171–197. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)48008-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)48008-9).
- [96] A. Husárová, Skrining prioritních znečisťujúcich látok v povodiach řek na Slovensku metodou pasivního vzorkování, bakalářská práce, Masarykova Univerzita, Brno, 2017. <https://is.muni.cz/th/txbqq/BP.pdf>.
- [97] P. Tarábek, Vývoj a aplikácia metód pasívneho vzorkovania - príloha (tabuľky bodových a pasívnych odberov), Neverejný Dokument. (2019). <https://xz2g0cz9n0iygtxneso5cg-on.driv.tw/appendix/>.
- [98] R. Altenburger, M. Scholze, W. Busch, B.I. Escher, G. Jakobs, M. Krauss, J. Krüger, P.A. Neale, S. Ait-Aissa, A.C. Almeida, T.B. Seiler, F. Brion, K. Hilscherová, H. Hollert, J. Novák, R. Schlichting, H. Serra, Y. Shao, A. Tindall, K.E. Tolefsen, G. Umbuzeiro, T.D. Williams, A. Kortenkamp, Mixture effects in samples of multiple contaminants – An inter-laboratory study with manifold bioassays, *Environment International*. 114 (2018) 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.013>.

- [99] R. Altenburger, S. Ait-Aissa, P. Antczak, T. Backhaus, D. Barceló, T.B. Seiler, F. Brion, W. Busch, K. Chipman, M.L. de Alda, G. de Aragão Umbuzeiro, B.I. Escher, F. Falciani, M. Faust, A. Focks, K. Hilscherová, J. Hollender, H. Hollert, F. Jäger, A. Jahnke, A. Kortenkamp, M. Krauss, G.F. Lemkine, J. Munthe, S. Neumann, E.L. Schymanski, M. Scrimshaw, H. Segner, J. Slobodník, F. Smedes, S. Kughathas, I. Teodorovic, A.J. Tindall, K.E. Tollefsen, K.H. Walz, T.D. Williams, P.J. van den Brink, J. van Gils, B. Vrana, X. Zhang, W. Brack, Future water quality monitoring - Adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management, *Science of the Total Environment*. 512–513 (2015) 540–551. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.057>.
- [100] A. Kretschmann, M. Gottardi, K. Dalhoff, N. Cedergreen, The synergistic potential of the azole fungicides prochloraz and propiconazole toward a short α -cypermethrin pulse increases over time in *Daphnia magna*, *Aquatic Toxicology*. 162 (2015) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.02.011>.
- [101] Y. Li, C. Yang, Y. Bao, X. Ma, G. Lu, Y. Li, Aquatic passive sampling of perfluorinated chemicals with polar organic chemical integrative sampler and environmental factors affecting sampling rate, *Environmental Science and Pollution Research*. 23 (2016) 16096–16103. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6791-1>.
- [102] L. Wang, X. Gong, R. Wang, Z. Gan, Y. Lu, H. Sun, Application of an immobilized ionic liquid for the passive sampling of perfluorinated substances in water, *Journal of Chromatography A*. 1515 (2017) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.001>.
- [103] S.L. Kaserzon, E. Vermeirssen, D.W. Hawker, K. Kennedy, C. Bentley, J. Thompson, K. Booij, J.F. Mueller, Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: Flow rate effects on chemical uptake, *Environmental Pollution*. 177 (2013) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.002>.
- [104] F. Cao, L. Wang, X. Ren, F. Wu, H. Sun, S. Lu, The application of molecularly imprinted polymers in passive sampling for selective sampling perfluorooctanesulfonic acid and perfluorooctanoic acid in water environment, *Environmental Science and Pollution Research*. (2018) (2018) 33309–33321. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3302-6>.
- [105] C. Persson, Calibration and Application of Passive Sampling in Drinking Water for Perfluoroalkyl Substances, (2015). <https://doi.org/UPTEC W 15003>, ISSN 1401-5764.
- [106] NIH, PubChem, National Center for Biotechnology Information. (2020). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed January 23, 2020).
- [107] RSC, ChemSpider, Royal Society of Chemistry. (2020). <http://www.chemspider.com/> (accessed January 23, 2020).
- [108] H. Wickham, *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*, Springer-Verlag New York, 2016. <https://ggplot2.tidyverse.org>.
- [109] R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, (2017). <https://www.r-project.org/>.
- [110] W.H. Kruskal, W.A. Wallis, Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis, *Journal of the American Statistical Association*. 47 (1952) 583–621. <http://www.jstor.org/stable/2280779>.

- [111] B. Vrana, G. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booij, R. Greenwood, Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water, *Environmental Pollution*. 145 (2007) 895–904. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.030>.
- [112] B. Vrana, F. Smedes, I. Allan, T. Rusina, K. Okonski, K. Hilscherová, J. Novák, P. Tarábek, J. Slobodník, Mobile dynamic passive sampling of trace organic compounds: Evaluation of sampler performance in the Danube River, *Science of The Total Environment*. 636 (2018) 1597–1607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.242>.
- [113] J. Makovinská, Rámcový program monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2016-2021, Bratislava, 2016.

VÝSKUMNÝ ÚSTAV VODNÉHO HOSPODÁRSTVA

Nábr. arm. gen. L. Svobodu č. 5, 812 49 Bratislava 1



Riešiteľ (titul, meno a priezvisko):	RNDr. Jana Tkáčová, PhD.
Názov úlohy:	Špecifické výskumné úlohy NRL
Názov čiastkovej úlohy:	Verifikácia analytických postupov v súvislosti s novou inštrumentálnou technikou
Interné číslo úlohy:	9091
Kód úlohy:	2.3.2
Gestor:	Ing. Peter Bulák



Bratislava december/2019

Generálny riaditeľ ústavu: Ing. Ľubica Kopčová, PhD.
Riaditeľ odboru: RNDr. Jarmila Makovinská, CSc.

Vedúci oddelenia: RNDr. Emília Mišíková Elexová, PhD.
Ing. Katarína Šimovičová, PhD.
RNDr. Jana Tkáčová, PhD.

Zodpovedný riešiteľ: RNDr. Jana Tkáčová, PhD.

Spoluriešiteľ: Mgr. Dana Bartalská
Ing. Lena Bednáríková, PhD.
Ing. Dana Fidlerová, PhD.
Ing. Soňa Horáková
Mgr. Gabriela Horvátová
Ing. Michal Kirchner, PhD.
RNDr. Oľga Mintálová
Ing. Slávka Nagyová
Ing. Linda Okšová
RNDr. Miloslava Prokšová, CSc.
Ing. Marta Sládkovičová
Ing. Katarína Šimovičová, PhD.
Ing. Peter Tarábek, PhD.
RNDr. Jana Tkáčová, PhD.
Ing. Peter Tölgyessy, CSc.
Ing. Monika Vicenová

Spolupracovníci: Martina Brunnerová
Mgr. Jarmila Hrušková
Emília Kočíšková
Andrej Lisý
Anna Macejka Sojková
Ing. Gabriela Polakovičová
Mária Urbaničová
Zdena Valkovičová
Mgr. Tamara Vránová

Spolupracujúce externé organizácie: -

OBSAH

1.	ÚVOD	3
1.1	Zoznam zariadení	5
2.	CIELE ÚLOHY	7
3.	METODIKA, DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY, ZÁVERY	7
3.1	Kontinuálny prietokový analyzátor na stanovenie fenolov a kyanidov vo vodách	7
3.2	Kontinuálny prietokový analyzátor na stanovenie tenzidov a celkového dusíka vo vodách	11
3.3	Analyzátor AOX, TOX, EOX, POX	16
3.4	Analyzátor TOC a TN tuhé a kvapalné vzorky s externou horizontálnou pecou pre tuhé vzorky	17
3.5	Analyzátor kovov v roztokoch s koncentráciou rozpustených tuhých látok až do desiatok percent bez riedenia kvapalinou	18
3.6	Atómový absorpčný spektrofotometer s autosamplerom pre plameň aj grafitovú kyvetu a generátorom hydridov	58
3.7	Automatický analyzátor ortuti pre priamu analýzu kvapalných a tuhých vzoriek	79
3.8	Laboratórny multiparametrový prístroj trojkanálový so sondami: pH, vodivosť, kyslík - optický princíp, ISE - fluoridy	80
3.9	Zostava na stanovenie CHSK (COD) s manuálnou titráciou s magnetickým miešaním	81
3.10	Kvapalinový scintilačný spektrometer	82
3.11	Stereolupy	83
3.12	Mikroskopy	84
3.13	Analyzátor pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov analyzovateľných v kvapalnej fáze s databázou polutantov	86
3.14	Systém na kvantitatívnu analýzu polutantov pracujúci s tMRM databázou	89
3.15	Automatizovaný systém SPE extrakcie	93
3.16	Analyzátor pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov analyzovateľných v plynnej fáze	94
3.17	Systém kvantitatívnej analýzy organických polutantov s automatizovanou SBSE úpravou vzorky	95

3.18	Systém cielenej kvantitatívnej analýzy organických polutantov s vysokou citlivosťou	96
3.19	Analytický systém pre analýzu kontaminantov na princípe plynovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie	98
3.20	Automatický dávkovač pre úpravu vzoriek SBSE	99
3.21	Kvapalinový chromatograf s DAD a FLD	99
3.22	Termoreaktor na simultánnu digesciu tuhých vzoriek pre analýzu ťažkých kovov	107
3.23	Denaturačná gradientová elektroforéza	108
3.24	Analyzátor bunkových, subcelulárnych a molekulových parametrov pre komplexný vodohospodársky výskum	108
3.25	PCR stanica pre biologické analýzy vôd	111
3.26	QPCR stanica pre mikrobiologické kvantitatívne analýzy vôd a detekciu patogénov z vodnej matrice	112
3.27	Titrátor automatický s tromi byretami a autosamplerom	114
3.28	Iónové chromatografy	115
3.29	Analytické váhy	125
3.30	Multiparametrová sonda na merania v hĺbkach	127
3.31	Multiparametrový kufříkový terénny prístroj	127
3.32	Pomocné zariadenia a pomôcky na úpravu vzoriek a čistenie skla	128

1 ÚVOD

1.1 Zoznam zariadení

<i>Prístroje a zariadenia</i>		
1	C-2.1-1	Kontinuálny prietokový analyzátor na stanovenie fenolov a kyanidov vo vodách
2	C-2.1-2	Kontinuálny prietokový analyzátor na stanovenie tenzidov a celkového dusíka vo vodách
3	C-2.1-3	Analyzátor AOX, TOX, EOX, POX
4	C-2.1-4	Analyzátor TOC a TN tuhé a kvapalné vzorky s externou horizontálnou pecou pre tuhé vzorky
5	C-2.1-7	Analyzátor kovov v roztokoch s koncentráciou rozpustených tuhých látok až do desiatok percent bez riedenia kvapalinou
6	C-2.1-78	Atómový absorpčný spektrofotometer s autosamplerom pre plameň aj grafitovú kyvetu a generátorom hydridov
7	C-2.1-9	Automatický analyzátor ortuti pre priamu analýzu kvapalných a tuhých vzoriek
8	C-2.1-11	Laboratórny multiparametrový prístroj trojkanálový so sondami: pH, vodivosť, kyslík - optický princíp, ISE - fluoridy
9	C-2.1-12	Zostava na stanovenie CHSK (COD) s manuálnou titráciou s magnetickým miešaním
10	C-2.1-13	Kvapalinový scintilačný spektrometer
11	C-2.1-19	Stereolupy s LED osvetlením a kamerou
12	C-2.1-20	Stereolupy s osvetlením s labutími krkami
13	C-2.1-21	Mikroskop so svetlým a tmavým poľom, nomarským kontrastom a digitálnou kamerou
14	C-2.1-36	Mikroskop s kufrikom
15	C-2.1-24	Analyzátor pre cieľnú aj necieľnú identifikáciu organických polutantov analyzovateľných v kvapalnej fáze s databázou polutantov
16	C-2.1-25	Systém na kvantitatívnu analýzu polutantov pracujúci s tMRM databázou
17	C-2.1-33	Automatizovaný systém SPE extrakcie súčasť prístroja C-2.1-24 a C-2.1-25
18	C-2.1-26	Analyzátor pre cieľnú aj necieľnú identifikáciu organických polutantov analyzovateľných v plynnej fáze
19	C-2.1-27	Systém kvantitatívnej analýzy organických polutantov s automatizovanou SBSE úpravou vzorky
20	C-2.1-28	Systém cieľnej kvantitatívnej analýzy organických polutantov s vysokou citlivosťou
21	C-2.1-29	Analytický systém pre analýzu kontaminantov na princípe plynovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie
22	C-2.1-32	Automatický dávkovač pre úpravu vzoriek SBSE, súčasť prístroja C-2.1-29
23	C-2.1-30	Kvapalinový chromatograf s DAD a FLD
24	C-2.1-35	Termoreaktor na simultánnu digesciu tuhých vzoriek pre analýzu ťažkých kovov
25	C-2.1-37	Denaturačná gradientová elektroforéza
26	C-2.1-50	Analyzátor bunkových, subcelulárnych a molekulových parametrov pre komplexný vodohospodársky výskum
27	C-2.1-51	Materiál pre prácu na zariadení Analyzátor bunkových, subcelulárnych a molekulových parametrov pre komplexný vodohospodársky výskum
28	C-2.1-52	PCR stanica pre biologické analýzy vôd
29	C-2.1-53	Materiál pre prácu na platforme PCR stanica pre biologické analýzy vôd
30	C-2.1-54	QPCR stanica pre mikrobiologické kvantitatívne analýzy vôd a detekciu patogénov z vodnej matrice
31	C-2.1-55	Materiál pre prácu na platforme QPCR stanica pre mikrobiologické kvantitatívne analýzy vôd a detekciu patogénov z vodnej matrice

32	C-2.1-56	Titrač automatický s tromi byretami a autosamplerom
33	C-2.1-76	Iónový chromatograf - typ I.
34	C-2.1-77	Iónový chromatograf – typ-II
35	C-2.2-59	Analytické váhy typ II
36	C-2.2-60	Analytické váhy typ III
37	C-2.3-4	Multiparametrová sonda na merania v hĺbkach
38	C-2.3-5	Multiparametrový kufríkový terénny prístroj
<i>Pomocné zariadenia a pomôcky:</i>		
39	C-2.2-2	Termostat s regulovateľnou teplotou, svetlom a trepaním
40	C-2.2-3	Termostat s regulovateľnou teplotou a svetlom
41	C-2.2-4	Termostat s regulovateľnou teplotou
42	C-2.2-5	Autokláv
43	C-2.2-6	Centrifúga - typ I
44	C-2.2-7	Centrifúga typ II
45	C-2.2-8	Sklokeramická platňa
46	C-2.2-9	Vodný kúpeľ - typ I
47	C-2.2-12	Recipročná trepačka
48	C-2.2-14	Ultrazvuková vaňa - typ I
49	C-2.2-15	Ultrazvuková vaňa - typ II
50	C-2.2-16	Inkubátor pre hybridizáciu
51	C-2.2-17	Germicídny žiarič
52	C-2.2-18	Jednotka na čistenie vody - princíp RO
53	C-2.2-19	Automatická umývačka laboratórneho skla
54	C-2.2-20	Jednotka na prípravu ultračistej vody
55	C-2.2-21	Jednotka na prípravu ultračistej vody s UV
56	C-2.2-22	Lyofilizátor
57	C-2.2-23	Homogenizátor biologických vzoriek
58	C-2.2-24	Sušiarne laboratórne - typ I
59	C-2.2-25	Sušiarne laboratórne - typ II
60	C-2.2-29	Ohrevné hniezdo
61	C-2.2-30	Chladnička do laboratória typ 1
62	C-2.2-31	Chladnička do laboratória typ 2
63	C-2.2-32	Laboratórne váhy
64	C-2.2-43	Data projektor FullHD a premietacim plátnom
65	C-2.2-53	Vákuová pumpa
66	C-2.2-55	Magnetické miešadlo
67	C-2.2-56	Spaľovacia pec
68	C-2.2-61	Centrifúga - typ III
69	C-2.2-62	Vodný kúpeľ - typ III
70	C-2.2-63	Pipetovacia pištoľ
71	C-2.2-65	Sada automatických pipiet typ I
72	C-2.2-67	Termoreaktor na skúmavky ku ChSK
73	C-2.3-1	Automatický odoberák na vzorky s chladením
74	C-2.3-11	Fotoaparát
75	C-2.3-12	Profil geodetické GPS viacfrekvenčne spárované
76	C-2.3-13	Podvodná kamera

2 CIELE ÚLOHY

V rámci výmeny staršej inštrumentálnej techniky s parametrami nevyhovujúcimi príslušným legislatívnym požiadavkám za novú zaviesť, optimalizovať, verifikovať, prípadne validovať metódy na stanovenie prioritných, relevantných a iných znečisťujúcich látok. To znamená stanoviť pre tieto novozavedené metódy limit detekcie (LOD), limit stanovenia (LOQ), presnosť a správnosť, neistotu merania (*U*).

Hlavným cieľom tejto úlohy je spracovať prehľad o využití novej prístrojovej pri analýze legislatívou požadovaných prioritných, relevantných a iných znečisťujúcich látok a dosiahnutí požadovanej úrovne pracovných charakteristík zavedených metód.

3 METODIKA, DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVERY

3.1 KONTINUÁLNY PRIETOKOVÝ ANALYZÁTOR NA STANOVENIE FENOLOV A KYANIDOV VO VODÁCH

Kontinuálny prietokový analyzátor fenolov a kyanidov, rozsah merania pre kyanidy 1-100 µg/l, fenolu 1-100 µg/l, s autosamplerom a riadiacou jednotkou.

Kontinuálny prietokový analyzátor SAN++:

- Výrobca, typ: Skalar Analytical B.V., SAN++

3.1.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- rozsah merania kyanidov 1-100 µg/l
- rozsah merania fenolov 1-100 µg/l
- automatický dávkovač s 2x50 pozíciami pre vzorky s objemom 3,5 ml alebo 1x50 pozíciami pre vzorky s objemom 8,5 ml.
- automatický dávkovač umožňuje nasávanie minimálne dvoch vzoriek súčasne
- švorkanálová premývacía pumpa automatického dávkovača kanálmi
- modulárny držiak pre umiestnenie 5 analytických kanálov
- počet kanálov peristaltickej pumpy držiaka je 32.
- držiak obsahuje vstavanú vzduchovú pumpu
- držiak umožňuje reguláciu teploty v rozsahu 30 – 60 °C
- duálny detektor s rozsahom vlnových dĺžok 330-1050 s možnosťou umiestnenia 2 prietokových kviet s optickou dĺžkou 5 – 50 mm
- zariadenie pre automatický zber a ovládanie prietokového analyzátoru

Datastanica

- softvér pre zber a vyhodnocovanie údajov
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.1.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Kontinuálny prietokový analyzátor fenolov a kyanidov bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia fenolov (fenolového indexu – FN) a celkových a voľných kyanidov na legislatívou požadovanej

koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov. Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Následne boli stanovenia fenolového indexu (FN) a celkových a voľných kyanidov metódou kontinuálnej prietokovej analýzy (CFA) verifikované.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia FN

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/1/2018) stanovenia fenolového indexu (FN) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/31-1 (STN EN ISO 14402) s použitím novej prístrojovej techniky a využítie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), presnosť (ACC), správnosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody, Časť A Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele) je pre fenolový index (FN). Odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa 20 µg/l FN.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.1.1 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (6 – 80) µg/l. Detekčný limit vypočítaný z kritéria detekcie bol 1,7 µg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 6 µg/l a vyhovuje požiadavke. Presnosť vyjadrená ako zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,6 – 1,3) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Presnosť vyjadrená ako zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,1 – 8,4) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 10 %. Rozsah pre presnosť stanovenia syntetických vzoriek sa pohyboval v intervale (86,7 – 113,3) % a vyhovuje požadovanému rozsahu (100 ± 20) %. Správnosť vyjadrená ako priemerná výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 101,4 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 1. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.). Vypočítaná neistota merania pre pracovný rozsah (6 – 10 000) µg/l mala hodnotu 19 % a nepresiahla požadovanú hodnotu 20 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia celkových kyanidov

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/2/2018) stanovenia celkových kyanidov (CN_{tot}) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/23-1 (STN EN ISO 14403-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Tabuľka 3.1.1: Záverečné výsledky verifikácie fenolov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa FN			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE	
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD	2 µg/l	1,7 µg/l	vyhovuje
LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ	6 µg/l	5,2 µg/l	vyhovuje
ZHODNOSŤ (PRE)	s _w	5 %	(0,6 – 1,3) %	vyhovuje
	s _b	10 %	(0,1 – 8,4) %	vyhovuje
PRESNOSŤ (ACC)	rozsah	(100 ± 20)	(86,7 – 113,3) %	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (TRU)	Vychýlenie (PoV)	(100 ± 10)	(98,8 – 104,1) %	vyhovuje
	Výtťažnosť (PoV)	(100 ± 10)	101,4 %	vyhovuje
ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN	(6 – 80) µg/l	(6 – 80) µg/l	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA (U)	U	20 %	19 %	vyhovuje

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania *U*.

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť C: „Ukazovatele kvality vody – syntetické látky“ je pre celkové kyanidy (CN_{celk}) uvedená najvyššia prípustná koncentrácia 5 µg/l. V prílohe č. 6: „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: „Priemyselné odpadové vody“, 3.2. „Ťažba rúd“ je pre celkové kyanidy (CN_{celk}) uvedená limitná hodnota 0,1 mg/l, t.j. 100 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.1.2 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (1 – 40) µg/l. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,32 µg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,95 µg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (1,2 – 9,9) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 9,5) % a tieto hodnoty cca nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky (SV) sa pohybovala v intervale (2,2 – 5,4) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiahnutá výtťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 91,7 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Dosiahnutá výtťažnosť (Recovery) obohatenia odpadovej vody (odtok z ČOV Stupava) bola 82,3 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R² bola 0,9998. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až

Tabuľka 3.1.2: Záverečné výsledky verifikácie celkových kyanidov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa CN_{celk}			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,5 µg/l	0,32 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	1,5 µg/l	0,95 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	10 %	(1,2 – 9,9) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 9,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (SV) - (Br)	10 %	(2,25 – 5,4) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	20 %	8,3 %	vyhovuje
		výťažnosť (PoV)	(100 ± 20) %	91,7 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	20 %	17,7 %	vyhovuje
výťažnosť (OV)	(100 ± 20) %	82,3 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1,0 – 40) µg/l	(1,0 – 40) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 20 %	vyhovuje	

10.). Vypočítaná neistota merania mala hodnotu $\pm 20 \%$ a nepresiahla požadovanú hodnotu $\pm 30 \%$.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia voľných kyanidov

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/3/2018) stanovenia voľných (toxických) kyanidov (CN_{tox}) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/23-1 (STN EN ISO 14403-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť C: „Ukazovatele kvality vody – syntetické látky“ je pre celkové kyanidy (CN_{celk}) uvedená najvyššia prípustná koncentrácia 5 µg/l. V prílohe č. 6: „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: „Priemyselné odpadové vody“, 3.2. „Ťažba rúd“ je pre celkové kyanidy (CN_{celk}) uvedená limitná hodnota 0,1 mg/l, t.j. 100 µg/l. Nakoľko v uvedenej legislatíve pre voľné kyanidy nie je daný limit, v tejto verifikácii boli limity pre celkové kyanidy použité aj pre kyanidy voľné (CN_{tox}).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.1.3 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (1,0 – 40) µg/l.

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,13 µg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,39 µg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,7 – 9,0) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,8 – 8,9) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovanú hodnotu 10 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (1,3 – 15,5) % a vyhovuje požadovanej hodnote 20 %. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 93,3 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia odpadovej vody (odtok z ČOV Stupava) bola 89,8 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 0,9999. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.). Vypočítaná neistota merania mala hodnotu ± 20 % a nepresiahla požadovanú hodnotu ± 30 %.

Tabuľka 3.1.3: Záverečné výsledky verifikácie voľných kyanidov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa $CN_{volné}$			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,5 µg/l	0,13 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	1,5 µg/l	0,39 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	10 %	(0,7 – 9,0) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,8 – 8,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (SV) - (Br)	20 %	(1,3 – 15,5) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	20 %	6,7 %	vyhovuje
		výťažnosť (PoV)	(100 \pm 20) %	93,3 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	20 %	10,2 %	vyhovuje
výťažnosť (OV)	(100 \pm 20) %	89,8 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1,0 – 40) µg/l	(1,0 – 40) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 20 %	vyhovuje	

3.2 KONTINUÁLNY PRIETOKOVÝ ANALYZÁTOR NA STANOVENIE TENZIDOVA CELKOVÉHO DUSÍKA VO VODÁCH

Kontinuálny prietokový analyzátor tenzidov a celkového dusíka s rozsahom merania (0,1 – 100) mg/l pre stanovenie dusíka a (0,05 – 5) mg/l pre stanovenie aniónaktívnych tenzidov s autosamplerom a riadiacou jednotkou.

Kontinuálny prietokový analyzátor SAN++:

- Výrobca, typ: Skalar Analytical B.V., SAN++

3.2.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- dva rozsahy merania celkového dusíka: 1. rozsah (0,04 – 10) mg/l, 2. rozsah (0,6 – 150) mg/l
- dva rozsahy merania tenzidov: 1. rozsah (0,02 – 0,5) mg/l, 2. rozsah (0,5 – 5) mg/l
- automatický dávkovač: 2x70 pozícií

- automatický dávkovač umožňuje nasávanie minimálne dvoch vzoriek súčasne
- švorkanálová premývacía pumpa automatického dávkovača kanálmi
- modulárny držiak pre umiestnenie 5 analytických kanálov
- počet kanálov peristaltickej pumpy držiaka je 32.
- držiak obsahuje vstavanú vzduchovú pumpu
- držiak umožňuje reguláciu teploty v rozsahu (30 – 60) °C
- duálny detektor s rozsahom vlnových dĺžok 330-1050 s možnosťou umiestnenia 2 prietokových kyviet s optickou dĺžkou (5 – 50) mm
- zariadenie pre automatický zber a ovládanie prietokového analyzátora

Datastanica

- softvér pre zber a vyhodnocovanie údajov
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.2.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Kontinuálny prietokový analyzátor tenzidov a celkového dusíka bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia aniónaktívnych tenzidov na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov. Zavedenie metódy stanovenia celkového dusíka sa neuskutočnilo z dôvodu potreby pravidelnej analýzy veľkého počtu vzoriek podzemných vôd na stanovenia amoniakálnych iónov a dusitanov v rámci riešených projektov, preto bolo nutné preinštalovať prístroj na ich stanovenie. Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Následne bolo stanovenie aniónaktívnych tenzidov metódou kontinuálnej prietokovej analýzy (CFA) verifikované. Taktiež boli verifikované metódy stanovenia amoniakálnych iónov a dusitanov metódou kontinuálnej prietokovej analýzy (CFA).

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia aniónaktívnych tenzidov (PAL_A)

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/4/2018) stanovenia anionaktívnych tenzidov (povrchovoaktívne látky – aniónaktívne: PAL_A) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/30-1 (STN EN ISO 16265) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania *U*.

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: „Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ je pre povrchovo aktívne látky aniónové (MBAS, resp. PAL_A) uvedený najnižší limit 1,0 mg/l. V prílohe č. 9: „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“, 8.4 „Výroba

a spracovanie jedlých tukov“ a 9. „Ostatné“ je pre povrchovo aktívne látky aniónové (PAL_A) uvedená limitná hodnota 10 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.2.1 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,03 – 0,40) mg/l. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,010 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,029 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3– 4,2) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,7 – 5,9) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (3,5 – 6,2) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 84,7 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia odpadovej vody (vzorka odpadovej vody – odtok z ČOV Stupava) bola 100,3 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 1,000. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.). Vypočítaná neistota merania mala hodnotu 19 % a nepresiahla požadovanú hodnotu 20 %.

Tabuľka 3.2.1: Záverečné výsledky verifikácie PAL_A

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa MBAS (resp. PAL _A)			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,1 mg/l	0,010 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	0,3 mg/l	0,029 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	10 %	(0,3– 4,2) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,7 – 5,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (SV) - (Br)	10 %	(3,5 – 6,2) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	20 %	15,3 %	vyhovuje
		výťažnosť (PoV)	(100 ± 20) %	84,7 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	20 %	0,3 %	vyhovuje
výťažnosť (OV)	(100 ± 20) %	100,3 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,03 – 40) µg/l	(0,03 – 0,40) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	20 %	± 19 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia amónnych iónov (NH₄⁺)

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/1/2019) stanovenia amónnych iónov podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/16-3 (STN EN ISO 11732) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: „Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ je pre amoniakálny dusík ($N-NH_4$) uvedený limit 1,0 mg/l, čo zodpovedá 1,3 mg/l NH_4^+ . Rovnako vo Vyhláske MZ SR č. 247/2017 Z.z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. , časť d) „Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody“ je pre amónne ióny požadovaný limit (medzná hodnota) 0,5 mg/l NH_4^+ .

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.2.2 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,02 – 1,40) mg/l.

Tabuľka. 3.2.2: Výsledky verifikácie amónnych iónov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa NH_4^+			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,05 mg/l	0,015 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	0,15 mg/l	0,044 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	15 %	(0,8– 8,8) %	vyhovuje
		s_b rel	15 %	(1,2 – 13,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (SV) - (Br)	20 %	(0,8 – 18,3) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	20 %	3,8 %	vyhovuje
	výtlačnosť (PoV)	(100 ± 20) %	96,2 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,02 – 1,4) mg/l	(0,02 – 1,4) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	25 %	pre rozsah (0,02-0,10) mg/l	± 25 %	vyhovuje
			pre rozsah (0,11 - 100) mg/l	± 9 %	vyhovuje

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,015 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,044 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,8– 8,8) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (1,2 – 13,8) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit, ktorý bol z dôvodu zachovania pôvodného nízkeho LOQ (0,02 mg/l NH_4^+) zvýšený na hodnotu 15 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (1,8 – 18,3) % a vyhovuje

požadovanej hodnote 20 %. Dosiadnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 96,2 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 1,000. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.). Vypočítaná neistota merania pre rozsah (0,02 – 0,10) mg/l NH_4^+ mala hodnotu 25 % a pre rozsah (0,11 – 100) mg/l NH_4^+ mala hodnotu 9 % a obidve neistoty nepresiahli požadovanú hodnotu 25 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia dusitanov (NO_2^-)

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/2/2019) stanovenia amónnych iónov podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/26-1 (STN EN ISO 13395) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody, Časť A Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ je pre dusitanový dusík odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa 0,02 mg/l N- NO_2^- , t.j. 0,066 mg/l NO_2^- . Rovnako vo Vyhláske MZ SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1, časť Ba) „Anorganické ukazovatele“ je pre dusitany odporúčaná hodnota ukazovateľa 0,5 mg/l NO_2^- .

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.2.3 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,005 – 50) mg/l. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,002 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,007 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,8– 13,1) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 3,7) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit, ktorý bol z dôvodu zachovania pôvodného nízkeho LOQ (0,005 mg/l NO_2^-) zvýšený na hodnotu 15 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (0,0 – 2,0) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiadnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 93,0 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 1,000. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.). Vypočítaná neistota merania pre rozsah (0,005 – 0,010) mg/l NO_2^- mala hodnotu 15 % a pre rozsah (0,011 – 50) mg/l NO_2^- mala hodnotu 5 % a obidve neistoty nepresiahli požadovanú hodnotu 15 %.

Tabuľka. 3.2.3: Výsledky verifikácie dusitanov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa NO_2^-			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,007 mg/l	0,002 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	0,020 mg/l	0,007 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	15 %	(0,8– 13,1) %	vyhovuje
		s_b rel	15 %	(0,0 – 3,7) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (SV) - (Br)	10 %	(0,0 –2,0) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	10 %	7,0 %	vyhovuje
	výtlačnosť (PoV)	(100 ± 10) %	93,0 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,005 – 0,3) mg/l	(0,005 – 0,3) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	15 %	pre rozsah (0,005-0,010) mg/l	± 15 %	vyhovuje
			pre rozsah (0,011 - 50) mg/l	± 5 %	vyhovuje

3.3 ANALYZÁTOR AOX, TOX, EOX, POX

Analyzátor AOX, TOX, EOX, POX pracujúci na princípe coulometrickej titrácie, dvojitá spaľovacia komora, teplota spaľovania až 1050 °C, detekčný limit Cl 10 ng, vrátane automatického injektora, riadiacej jednotky (PC, tlačiareň) a príslušného softvéru na zber a vyhodnocovanie údajov.

Multi X 2500:

- Výrobca, typ: Analytik Jena AG, multi X 2500

3.3.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- analyzátor AOX pracujúci na princípe coulometrickej titrácie s dvojitou spaľovacou komorou, umožňujúci vertikálne aj horizontálne usporiadanie
- možnosť voľby parametrov aspoň pre AOX, POX a EOX
- analyzátor obsahuje integrované chladenie coulometrickej cely
- analyzátor obsahuje autoinjektor a autosampler
- analyzátor obsahuje integrovaný gas box pre riadenie zloženia nosných plynov
- analyzátor je vybavený vnútornou diagnostikou.
- teplota spaľovacej pece pre oxidáciu vzorky minimálne 1050°C pre AOX
- stanovenia Cl v rozsahu 0,1 – 1000 µg absolútne
- detekčný limit minimálne 10 ng Cl abs.
- reprodukovateľnosť lepšia ako 2 % pri >5 µg Cl abs.
- množstvo vzorky minimálne 100 µl pri analýze EOX a minimálne 100 mg pre tuhé vzorky pri analýze TX
- analyzátor musí byť vybavený príslušenstvom pre stanovenie EOX (v horizontálnom a vertikálnom režime) a stanovenie AOX v horizontálnom režime
- automatický injektor s automatickým rozpoznávaním dávkovacej striekačky

- automatický adsorpčný systém pre prípravu vzoriek pre analýzu AOX
- automatický absorpčný systém umožňuje simultánne spracovanie aspoň dvoch vzoriek
- objem vzoriek v rozsahu 10 - 225 ml.

Datastanica

- softvér pre zber a vyhodnocovanie údajov
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.3.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Analyzátor AOX, TOX, EOX, POX bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia AOX na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Metóda stanovenia AOX bola optimalizovaná a upravená na manuálnu predúpravu vzorky kvôli problémom s nereprodukateľnými výsledkami analýzy. Preto sa vzorka pred analýzou AOX upravovala manuálne s presným dávkovaním objemu vzorky pomocou 100 ml odmernej banky. Rovnako sa vzorka preplachovala manuálne dusičnanovým roztokom s presným objemom aplikovaného roztoku. Z tohto dôvodu je nevyhnutné vykonávať predúpravu vzorky pred samotnou analýzou AOX manuálne, a tak zabezpečiť QA/QC danej metódy stanovenia AOX. Správnosť a spoľahlivosť optimalizovanej metódy bola overená úspešnou účasťou v medzinárodnej skúške spôsobilosti (PT/CHA/10/2019). Toho času sa metóda pripravuje na verifikáciu.

3.4 ANALYZÁTOR TOC A TN TUHÉ A KVAPALNÉ VZORKY S EXTERNOU HORIZONTÁLNOU PECOU PRE TUHÉ VZORKY

Prístroj umožňuje analýzu TOC a TNb v kvapalných aj pevných vzorkách. Stanovenie prebieha pomocou TNb chemiluminiscenčného detektora. Teplota spaľovania pre kvapalné vzorky je min 950°C a pre pevné vzorky min 1300°C. Prístroj obsahuje autosampler pre min 50 vzoriek. Rozsah merania TC/TOC/NPOC/TIC je 0–30 000 mg/l bez nutnosti riedenia. Rozsah merania TNb je 0 – 200 mg/l. Limit stanovenia uhlíka je 40 µg/l a limit stanovenia dusíka je 100 µg/l. Analyzátor obsahuje riadiacu jednotku: PC, tlačiareň, príslušný softvér na zber a vyhodnocovanie údajov.

Multi N/C 2100S

- Výrobca, typ: Analytic Jena AG, Multi N/C 2100S

3.4.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- spôsob oxidácie vzorky: vysokoteplotné katalytické spaľovanie (pre kvapalné vzorky) pri 950 °C
- spôsob dávkovanie vzorky: priamy nástrek (automatickým dávkovačom) peumatickou injekč. hlavicou pre častice obsiahnuté vo vzorke
- spôsob stanovenia uhlíka: MC-NDIR
- spôsob stanovenia dusíka: CLD (chemiluminiscenčným detektorom)
- optimalizácia signálu: VITA technológiou

- rozsah merania TC/TOC/NPOC/TIC: 0 – 30 000 mg/l bez nutnosti riedenia
- rozsah merania TNb: 0 – 200 mg/l
- limit stanovenia uhlíka: 40 µg/l
- limit stanovenia dusíka: 100 µg/l
- doba analýzy: 3-5min. pre každý parameter
- systém vnútornej kontroly komponentov
- elektronický hmotnostný prietokomer
- elektronický MC-NDIR
- elektronická kontrola CLD
- elektronická kontrola teploty
- automatické zastavenie prívodu plynu
- elektronická kontrola netesností systému
- príslušenstvo pre analýzu tuhých vzoriek
- externá pec pre analýzu vzoriek na keramických lodičkách
- teplota spaľovania (pre tuhé vzorky) min. do 1300°C
- spaľovacia keramická trubica s dlhou životnosťou

Datastanica

- softvér pre zber a vyhodnocovanie údajov
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.4.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Prístroj umožňuje analýzu TOC a TNb v kvapalných aj pevných vzorkách bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia TOC a TNb na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Z dôvodu prestavby laboratória, v ktorom je umiestnený uvedený prístroj, nebolo možné začať s verifikáciou metódy na stanovenie TNb v kvapalných aj pevných vzorkách. Toho času sa metóda pripravuje na verifikáciu.

3.5 ANALYZÁTOR KOVOV V ROZTOKOCH S KONCENTRÁCIU ROZPUSTENÝCH TUHÝCH LÁTOK AŽ DO DESIATOK PERCENT BEZ RIEDENIA KVAPALINOU

ICP-MS s možnosťou priamej analýzy roztokov pomocou autosamplera s koncentraciou rozpuštených tuhých látok až do desiatok % bez riedenia kvapalinou. Prístroj obsahuje oktopólovú kolíznu celu pracujúcu s He. Lineárny dynamický rozsah min. 11 poriadkov. Pomer CeO/Ce pre štandardnej práci je do 1,5 %, pri riedení argónom do 0,5 %. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 7900 ICP-MS

- Výrobca, typ: **Agilent Technologies, Inc., Agilent 7900 ICP-MS**

3.5.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- prístroj vybavený vstupom vzorky, kónusmi a šošovkami určenými pre analýzu

- environmentálnych vzoriek (nie polovodičových materiálov)
- zariadenie pre zriedovanie aerosólu umožňujúce priame dávkovanie vzoriek s koncentráciou rozpustených tuhých látok až do desiatok percent
- horák vybavený tieniacim systémom
- systém odstraňovania interferencií
- kolízno/reakčná cela
- geometria cely: oktopól
- spoľahlivosť odstraňovania interferencií čistým He pre všetky analyty aj v neznámych maticiach musí byť deklarovaná predávajúcim
- Rýchla zmena režimu cely bez plynu/s plynom, prípadne rýchla výmena jedného plynu za iný ≤ 5 sek.
- Dynamický rozsah detektora: min 11 poriadkov
- Citlivosť:
 - Li (7): min. 50 Mcps/ppm,
 - Y (89): min. 300 Mcps/ppm,
 - Tl (205): min. 200 Mcps/ppm,
- pozadie: merané na m/z zodpovedajúce ľubovoľnému prvku pre režim bez plynu v cele: max. 1 cps
- pomer oxidov CeO/Ce: max. 1,5 %
- pomer oxidov CeO/Ce pri zriedovaní aerosólu: max. 0,5 %
- pomer Ce²⁺/Ce: max. 3 %
- Limity detekcie bez plynu v cele (3 sigma):
 - Be (9): min. 0,2 ng/l
 - In (115): min. 0,05 ng/l
 - Bi (209): min. 0,08 ng/l
- Limity detekcie s He v cele a prítomnosťou interferujúcich látok ako napr. HNO₃, HCl, Ca vo vzorke:
 - As (75): max 20 ng/l
 - Se (78): max 40 ng/l
- Autosampler: kapacita min. 50 vzorkovnic

Datastanica

- softvér pre zber, vyhodnocovanie údajov, ich reportovanie, zálohovanie na DVD-RW
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.5.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva prístroje ICP-MS s možnosťou priamej analýzy prvkov v povrchových vodách boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia prvkov metódou ICP-MS na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov. Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Následne boli metódy stanovenia As, Cd, Cr, Cu, Ni a Pb použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) verifikované. Na prístroji s označením Sas/27 boli verifikované metódy stanovenia As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Al, Mn, Fe, Li, Be, Sr, Ba, V, Se, B, Mo, Ag, Sn a Sb. Na prístroji s označením Sas/26 boli verifikované metódy stanovenia Li, Be, Sr, Ba, V, Se, B, Mo, Ag, Sn a Sb.

Verifikácia ukazovateľov As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn, Co a Al metódou ICP - MS (označenie v EKP: SAs/27).

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia As

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **arzénu** (NRL/SK-VER/1/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre arzén uvedený najnižší limit 7,5 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre arzén uvedená hodnoty najvyššej medznej hodnoty (NMH) 10 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre arzén uvedený najnižší limit 7,5 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 2,25 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,75 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,02 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre arzén uvedená hodnoty najvyššej medznej hodnoty (NMH) 10 µg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre arzén uvedená hodnota 10 % z ENK, t.j. 1 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,02 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bol 3 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série sw sa pohybovala v intervale 0,3 % – 1 % a medzi sériami sb sa pohybovala v intervale 0,6 % – 2,8 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N1 a N5 sa pohybovala v intervale 97 % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 103 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 99 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 10 %. Vzhľadom na

reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.1.

Tab. č. 3.5.1: Výsledky verifikácie - As

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE As			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,75 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	1 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	2,25 µg/l	0,05 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	3 µg/l	0,05 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	sw rel	5 %	(0,3 – 1,0) %	vyhovuje
		sb rel	10 %	(0,6 – 2,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	97 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	103 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	102 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	2 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 10 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Cd

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **kadmia** (NRL/SK-VER/2/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ je pre kadmium uvedená najnižšia hodnota environmentálnej normy kvality (ENK) 0,08 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre kadmium uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 5 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ je pre kadmium uvedená najnižšia hodnota environmentálnej

normy kvality (ENK) 0,08 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 0,024 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,008 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,006 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre kadmium uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 5 µg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre kadmium uvedená hodnota 10 % z ENK, t.j. 0,5 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,006 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bol 1,5 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,2 % – 4,6 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 2,1 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (97-98) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 97 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 8 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.2.

Tab. č. 3.5.2: Výsledky verifikácie - Cd

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Cd			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,008 µg/l	0,006 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	0,50 µg/l	0,018 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	0,024 µg/l	0,006 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	1,5 µg/l	0,018 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,2 – 4,6) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 2,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97-98) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	3 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,02 – 20,0) µg/l	(0,02 – 20,0) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 8 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Cr

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **chrómu** (NRL/SK-VER/3/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre chróm uvedený najnižší limit 9 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre chróm uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 50 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre chróm uvedený najnižší limit 9 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 2,7 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,9 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,02 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre chróm uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 50 µg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre chróm uvedená hodnota 10 % z ENK, t.j. 5 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,02 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bol 15 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 1,0 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,9 % – 2,3 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (96-101) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre

Tabuľka 3.5.3: Záverečné výsledky verifikácie Cr

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Cr			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,9 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	5 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	2,7 µg/l	0,05 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	15 µg/l	0,05 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 1,0) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,9 – 2,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(96-101) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	101 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	1 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	100 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	0 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 - 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 8 %	vyhovuje	

obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 101 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 100 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 8 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.3.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Cu

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **medi** (NRL/SK-VER/4/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre meď uvedený najnižší limit 1,1 $\mu\text{g/l}$. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre meď uvedená medzná hodnota (MH) 2 mg/l .

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre meď uvedený najnižší limit 1,1 $\mu\text{g/l}$. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 0,33 $\mu\text{g/l}$. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,11 $\mu\text{g/l}$, dosiahnuté LOD bolo 0,01 $\mu\text{g/l}$. Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre meď uvedená medzná hodnota (MH) 2 mg/l . Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre arzén uvedená hodnota 10 % z ENK, t.j. 200 $\mu\text{g/l}$. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,01 $\mu\text{g/l}$. LOQ vyjadrené ako $\text{LOQ}=3*\text{LOD}$ bol 600 $\mu\text{g/l}$, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,3 % – 2,0 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 6,7 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (98-109) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 99 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 104 % a vyhovovali

požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VS-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 13 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.4.

Tabuľka 3.5.4: Záverečné výsledky verifikácie Cu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Cu		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,11 µg/l	0,01 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	200 µg/l	0,01 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	0,33 µg/l	0,04 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	600 µg/l	0,04 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 2,0) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 6,7) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98-109) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	99 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	1 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	104 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	4 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(0,3 – 30) µg/l	(0,3 - 30) µg/l	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	± 30 %	± 13 %	vyhovuje

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ni

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **niklu** (NRL/SK-VER/5/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ je pre nikel uvedený najnižší limit environmentálnej normy kvality (ENK) 4 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre nikel uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 20 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1

„Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ je pre nikel uvedený najnižší limit environmentálnej normy kvality (ENK) 4 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 1,2 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,4 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,02 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre nikel uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 20 µg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre nikel uvedená hodnota 10 % z ENK, t.j. 2 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,02 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bol 6 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 1,3 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,3 % – 3,2 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (98-104) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 102 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 100 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 8 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.5.

Tabuľka 3.5.5: Záverečné výsledky verifikácie Ni

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ni			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY		Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
DETEKČNÝ LIMIT		LOD (PoV)	0,4 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje
		LOD (PiV)	2 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje
LIMIT STANOVENIA		LOQ (PoV)	1,2 µg/l	0,07 µg/l	vyhovuje
		LOQ (PiV)	6 µg/l	0,07 µg/l	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 1,3) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,3 – 3,2) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98-104) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	102 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	100 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	0 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(1 – 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	± 25 %	± 8 %	vyhovuje

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Pb

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **olova** (NRL/SK-VER/6/2018) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ je pre olovo uvedený najnižší limit environmentálnej normy kvality (ENK) 1,2 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre olovo uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 10 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ je pre olovo uvedený najnižší limit environmentálnej normy kvality (ENK) 1,2 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 0,36 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,12 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,02 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre olovo uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 10 µg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre olovo uvedená hodnota 10 % z ENK, t.j. 1 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,02 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bol 3 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,2 % – 1,1 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,3 % – 2,0 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (99 – 107) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 105 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 104 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 11 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.6

Tabuľka 3.5.6: Záverečné výsledky verifikácie Pb

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Pb		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,12 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	1 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	0,36 µg/l	0,07 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	3 µg/l	0,07 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	5 %	(0,2 – 1,1) %	vyhovuje
		s _b rel	10 %	(0,3 – 2,0) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(99 – 107) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	105 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	5 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	104 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	4 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,3 - 30) µg/l	(0,3 - 30) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 25 %	± 11 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Al

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **hliníka** (NRL/SK-VER/7/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele) je pre hliník uvedený najnižší limit 200 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (c, Ukazovatele, vyšetrované pri dezinfekcii a chemickej úprave pitnej vody) je pre hliník uvedená medzná hodnota (MH) 0,2 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele) je pre hliník uvedený najnižší limit 200 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 60 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 20 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,1 µg/l. Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje

v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (c, Ukazovatele, vyšetrované pri dezinfekcii a chemickej úprave pitnej vody) je pre hliník uvedená medzná hodnota (MH) 0,2 mg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre hliník uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 20 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,1 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bolo 60 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,3 % – 0,9 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,9 % – 2,4 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (95 – 107) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 94 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 12 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.7.

Tabuľka 3.5.7: Záverečné výsledky verifikácie Al

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Al		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY		Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
DETEKČNÝ LIMIT		LOD (PoV)	20 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje
		LOD (PiV)	20 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje
LIMIT STANOVENIA		LOQ (PoV)	60 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje
		LOQ (PiV)	60 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3– 0,9) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,9 – 2,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(95 – 107) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	94 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	6 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(10 – 1000)	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	± 25 %	± 12 %	vyhovuje

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Co

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **kobaltu** (NRL/SK-VER/8/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele) je pre kobalt uvedená medzná hodnota (MH) 50 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre kobalt uvedená medzná hodnota (MH) 50 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele) je pre kobalt uvedená medzná hodnota (MH) 50 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 15 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,1 µg/l.

Tabuľka 3.5.8: Záverečné výsledky verifikácie Co

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Co		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY		Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
DETEKČNÝ LIMIT		LOD (PoV)	5 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje
		LOD (PiV)	5 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje
LIMIT STANOVENIA		LOQ (PoV)	15 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje
		LOQ (PiV)	15 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ- ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	5 %	(0,3 – 0,9) %	vyhovuje
		s _b rel	10 %	(1,1 – 1,6) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 102) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	103 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	3 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(5 – 250) µg/l	(5 - 250) µg/l	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	± 20 %	± 9 %	vyhovuje

Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre kobalt uvedená medzná hodnota (MH) 50 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 15 µg/l.

Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,1 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,3 % – 0,9 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,1 % – 1,6 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre modelové vzorky N₁ a N₅ sa pohybovala v intervale (100 – 102) %

a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 103 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 9 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.8.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Fe

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **železa** (NRL/SK-VER/9/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre železo uvedená medzná hodnota (MH) 0,3 mg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (d, Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody) je pre železo uvedená medzná hodnota (MH) 0,2 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre železo uvedená medzná hodnota (MH) 0,3 mg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 60 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 20 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,12 µg/l. Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (d, Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody) je pre železo uvedená medzná hodnota (MH) 0,2 mg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre železo uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 20 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,12

$\mu\text{g/l}$. LOQ vyjadrené ako $\text{LOQ}=3*\text{LOD}$ bolo $60 \mu\text{g/l}$, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale $0,2 \% - 0,8 \%$ a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale $0,5 \% - 3,7 \%$ a nepresiahla požadovaný limit 5% v rámci série a 10% medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale $(93 - 105) \%$ a vyhovuje požadovanému intervalu 90% – 110% . Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 96% a pitnú vodu z vodovodu laboratória 94% a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 14% . Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.9.

Tabuľka 3.5.9: Záverečné výsledky verifikácie Fe

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Fe			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	$30 \mu\text{g/l}$	$0,12 \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
	LOD (PiV)	$20 \mu\text{g/l}$	$0,12 \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	$90 \mu\text{g/l}$	$0,36 \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	$60 \mu\text{g/l}$	$0,36 \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5%	$(0,2 - 0,8) \%$	vyhovuje
		s_b rel	10%	$(0,5 - 3,7) \%$	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	$(90 - 110) \%$	$(93 - 105) \%$	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	$(100 \pm 10) \%$	96%	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	$\pm 10 \%$	4%	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	$(100 \pm 10) \%$	94%	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	$\pm 10 \%$	6%	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	$(10 - 1000)$	$(10 - 1000) \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	$\pm 30 \%$	$\pm 14 \%$	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Mn

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **mangánu** (NRL/SK-VER/10/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre mangán uvedená medzná hodnota (MH) $0,05 \text{ mg/l}$. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe

monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (d, Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody) je pre mangán uvedená medzná hodnota (MH) 50 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre mangán uvedená medzná hodnota (MH) 0,05 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,1 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (d, Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody) je pre mangán uvedená medzná hodnota (MH) 50 µg/l. Detekčný limit (LOD) stanovený vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre hliník uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 5 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,1 µg/l. LOQ vyjadrené ako $LOQ=3*LOD$ bolo 15 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,5 % – 0,9 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,2 % – 2,4 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (93 – 102) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 96 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 93 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 13 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.10.

Tabuľka 3.5.10: Záverečné výsledky verifikácie Mn

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Mn			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	5 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	5 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	15 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	15 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,5 – 0,9) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,2 – 2,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(93 – 102) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	96 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	4 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	93 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	7 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 100) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 13 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Zn

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **zinku** (NRL/SK-VER/11/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: Ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre zinok uvedený najnižší limit 7,8 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: Ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre zinok uvedený najnižší limit 7,8 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 2,34 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,7 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,11 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu nie sú uvedené vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., ktorým sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 1,1 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 2,9 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (99 – 109) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %.

Tabuľka 3.5.11: Záverečné výsledky verifikácie Zn

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Zn			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,7 µg/l	0,11 µg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	-	0,11 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	2,34 µg/l	0,36 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	-	0,36 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 1,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 2,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(99 – 109) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	95 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	5 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	2 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 200) µg/l	(5 - 250) µg/l	nevyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 13 %	vyhovuje	

Výtťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 95 % a pitnú vodu z vodovodu laboratória 98 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. Touto metódou sa nedosahuje požadovaný kalibračný rozsah (2-200) $\mu\text{g/l}$ pre maticu povrchová voda. Dosiadnutý kalibračný rozsah je (5-250) $\mu\text{g/l}$. Metóda vyhovuje v dosiadnutom kalibračnom rozsahu. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 13 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.11.

Verifikácia ukazovateľov Ag, B, Ba, Be, Li, Mo, Sb, Se, Sn, Sr a V metódou ICP - MS
(označenie v EKP: SAs/27).

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ag

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **striebra** (NRL/SK-VER/12/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÓVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiadnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre striebro uvedený najnižší limit 5 $\mu\text{g/l}$. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre striebro uvedená hodnoty najvyššej medznej hodnoty (NMH) 50 $\mu\text{g/l}$.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiadnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre striebro uvedený najnižší limit 5 $\mu\text{g/l}$. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 1,5 $\mu\text{g/l}$. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,5 $\mu\text{g/l}$, dosiadnuté LOD bolo 0,02 $\mu\text{g/l}$. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,8 % – 2,9 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,9 % – 2,3 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výtťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (96 – 101) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výtťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 99 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 10 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude

táto hodnota meníť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.12.

Tabuľka 3.5.12: Záverečné výsledky verifikácie Ag

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ag			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,5 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	1,5 µg/l	0,06 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,8 – 2,9) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,9 – 2,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(96 – 101) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	99 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	1 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 – 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	10 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia B

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **bóru** (NRL/SK-VER/13/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bór uvedená medzná hodnota (MH) 1 mg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (d, Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody) je pre bór uvedená medzná hodnota (MH) 1 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bór uvedená medzná hodnota (MH) 1 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje.

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 100 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,2 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 1,2 % – 4,7 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 2,8 % – 8,8 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N₁ a N₅ sa

pohybovala v intervale (101 – 119) % a vyhovuje požadovanému intervalu 80 % – 120 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 104 % a vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 24 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.13.

Tabuľka 3.5.13: Záverečné výsledky verifikácie B

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE B			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	100 µg/l	1,6 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	300 µg/l	4,8 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(1,2 – 4,7) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(2,8 – 8,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(101 – 119) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	104 %	vyhovuje
	Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	4 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 25 %	± 24 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ba

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **bárium** (NRL/SK-VER/14/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bárium uvedená medzná hodnota (MH) 0,1 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bárium uvedená medzná hodnota (MH) 0,1 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 10 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,2 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,6 % – 4,7 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,8 % – 3,4 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa

pohybovala v intervale (99 – 103) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 97 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 21 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.14.

Tabuľka 3.5.14: Záverečné výsledky verifikácie Ba

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ba			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	10 µg/l	0,2 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	30 µg/l	0,7 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,6 – 4,7) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,8 – 3,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(99 – 103) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
	Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30	21 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Be

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **berýlia** (NRL/SK-VER/15/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Be, boli brané do úvahy požiadavky: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Be, boli brané do úvahy: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %. Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,02 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (1,6 – 3,1) % a zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (2,9 – 6,9) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (95 – 103) % čo vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú

povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 103 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 17 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.15.

Tabuľka 3.5.15: Záverečné výsledky verifikácie Be

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Be			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,5 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	1,5 µg/l	0,05 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(1,6 – 3,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(2,9 – 6,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(95 – 103) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	103 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 – 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	17 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Li

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **lítia** (NRL/SK-VER/16/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Li, boli brané do úvahy požiadavky: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Li, boli brané do úvahy požiadavky ako pre berýlium: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,5 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (1,1 – 3,1) % a zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (5,3 – 7,2) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (102 – 108) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 104 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený

vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 22 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.16.

Tabuľka 3.5.16: Záverečné výsledky verifikácie Li

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Li			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	1 µg/l	0,5 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	3 µg/l	1,4 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(1,1 – 3,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(5,3 – 7,2) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(102 – 108) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	104 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	4 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	22 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Mo

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **molybdénu** (NRL/SK-VER/17/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitých vôd“, časť B: Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je pre molybdén uvedený najnižší limit 1 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitých vôd“, časť B: Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je pre molybdén uvedený najnižší limit 1 mg/l. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 2 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,9 – 3,5) % a zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale

(0,3 – 9,9) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N₁ a N₅ sa pohybovala v intervale (97 – 108) % čo vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 106 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 24 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.17.

Tabuľka 3.5.17: Záverečné výsledky verifikácie Mo

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Mo			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	100 µg/l	2,0 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	300 µg/l	6,1 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	5 %	(0,9 – 3,5) %	vyhovuje
		s _b rel	10 %	(0,3 – 9,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97 – 108) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	106 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	6 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 24 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Sb

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **antimónu** (NRL/SK-VER/18/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre antimón uvedený najnižší limit 5 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre antimón uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 5 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticiu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre antimón

uvedený najnižší limit 5 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 1,5 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,02 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,7 % – 3,7 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,3 % – 3,3 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (94 – 96) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 104 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 15 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.18.

Tabuľka 3.5.18: Záverečné výsledky verifikácie S_b

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE S_b			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,5 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	1,5 µg/l	0,06 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,7 – 3,7) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,3 – 3,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(94 – 96) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	104 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	4 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 – 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 40 %	± 15 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia S_e

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **selénu** (NRL/SK-VER/19/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre selén uvedený najnižší limit 10 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre selén uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 10 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre chróm uvedený najnižší limit 10 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 3 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 1 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,07 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 4,8 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 0,9 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (100 – 102) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 11 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.19.

Tabuľka 3.5.19: Záverečné výsledky verifikácie Se

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Se			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	1 µg/l	0,05 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	3 µg/l	0,15 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 3,9) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,3 – 2,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 101) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	95 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 - 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 40 %	± 11 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Sn

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **cínu** (NRL/SK-VER/20/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je uvedená limitná hodnota 1,6 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je uvedená limitná hodnota 1,6 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 160 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,2 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,8 % – 2,6 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,3 % – 2,3 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (92 – 97) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 105 % , a vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 13 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.20.

Tabuľka 3.5.20: Záverečné výsledky verifikácie Sn

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Sn			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	160 µg/l	0,2 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	480 µg/l	0,6 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,8 – 2,6) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,3 – 2,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(92 – 97) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	105 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 13 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Sr

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **stroncía** (NRL/SK-VER/21/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Sr, boli brané do úvahy požiadavky: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Sr, boli brané do úvahy požiadavky ako pre berýlium: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %. Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,1 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,6 – 2,1) % a zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,7 – 2,6) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (97 – 100) % čo vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 93 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 8 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.21.

Tabuľka 3.5.21: Záverečné výsledky verifikácie Sr

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Sr			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	3 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	10 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,6 – 2,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,7 – 2,6) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97 – 100) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	93 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	7 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 8 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia V

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **vanádu** (NRL/SK-VER/22/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre vanád uvedený najnižší limit 10 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre matricu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre arzén uvedený najnižší limit 10 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 3 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 1 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,04 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,9 % – 2,1 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 2,6 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (100 – 101) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 95 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 8 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.22.

Tabuľka 3.5.22: Záverečné výsledky verifikácie V

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE V			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	1 µg/l	0,04 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	3 µg/l	0,11 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,9 – 2,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 2,6) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 101) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	95 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 – 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 8 %	vyhovuje	

Verifikácia ukazovateľov Ag, B, Ba, Be, Li, Mo, Sb, Se, Sn, Sr a V metódou ICP - MS
(označenie v EKP: SAs/26)

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ag

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **striebra** (NRL/SK-VER/23/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť

B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre striebro uvedený najnižší limit 5 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre striebro uvedená hodnota najvyššej medznej hodnoty (NMH) 50 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre striebro uvedený najnižší limit 5 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 1,5 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,01 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,6 % – 1,4 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,7 % – 1,7 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (97 – 100) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 109 % a vyhovuje požadovanej hodnote. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 9 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.23.

Tabuľka 3.5.23: Záverečné výsledky verifikácie Ag

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ag			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,5 µg/l	0,01 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	1,5 µg/l	0,04 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ- ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,6 – 1,4) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,7 – 1,7) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97 – 100) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	109 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	9 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 9 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia B

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **bóru** (NRL/SK-VER/24/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bór uvedená medzná hodnota (MH) 1 mg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“, časť B: Fyzikálne a chemické ukazovatele (d, Ukazovatele, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti pitnej vody) je pre bór uvedená medzná hodnota (MH) 1 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bór uvedená medzná hodnota (MH) 1 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 100 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 2,5 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,5 % – 1,4 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 2,8 % – 8,9 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (104 – 119) % a vyhovuje požadovanému intervalu 80 % – 120 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 25 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.24.

Tabuľka 3.5.24: Záverečné výsledky verifikácie B

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE B			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	100 µg/l	2,5 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	300 µg/l	7,4 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,5 – 1,4) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(2,8 – 8,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(80 – 120) %	(104 – 119) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 25 %	± 25 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ba

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **bárium** (NRL/SK-VER/25/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bárium uvedená medzná hodnota (MH) 0,1 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticiu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu je pre bárium uvedená medzná hodnota (MH) 0,1 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 10 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,1 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,3 % – 4,1 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,3 % – 2,5 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (98 – 100) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 8 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.25.

Tabuľka 3.5.25: Záverečné výsledky verifikácie Ba

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ba			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	10 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	30 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 4,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,3 – 2,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98 – 100) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
	Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 8 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Be

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **berýlia** (NRL/SK-VER/26/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Be, boli brané do úvahy požiadavky: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Be, boli brané do úvahy požiadavky ako pre berýlium: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %. Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,02 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,7 – 1,0) % a zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (2,0 – 3,1) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (97 – 107) % čo vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 101 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 12 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.26.

Tabuľka 3.5.26: Záverečné výsledky verifikácie Be

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Be			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,5 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	1,5 µg/l	0,07 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,7 – 1,0) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(2,0 – 3,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97– 107) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	101 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	1 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 12 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Li

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **lítia** (NRL/SK-VER/27/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Li, boli brané do úvahy požiadavky: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláške Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre Li, boli brané do úvahy požiadavky ako pre berýlium: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,4 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,8 – 2,2) % a zhodnosť medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (2,6 – 3,3) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (106 – 112) % a vyhovuje požadovanému intervalu 80 % – 120 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 103 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 20 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.27.

Tabuľka 3.5.27: Záverečné výsledky verifikácie Li

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Li			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT LIMIT STANOVENIA	LOD (PoV)	1 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje	
	LOQ (PoV)	3 µg/l	1,2 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,8 – 2,2) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(2,6 – 3,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(80 – 120) %	(106 – 112) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	103 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 20 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Mo

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **molybdénu** (NRL/SK-VER/28/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitých vôd“, časť B: Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je pre molybdén uvedený najnižší limit 1 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticiu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitých vôd“, časť B: Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je pre molybdén uvedený najnižší limit 1 mg/l. *Detekčný limit* (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,6 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. *Zhodnosť* v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,4 – 1,1) % a *zhodnosť* medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,7 – 1,3) % a nepresiahla požadovaný limit. *Pravdivosť* vyjadrená ako *výťažnosť* pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (98 – 99) % čo vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. *Výťažnosť* prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 100 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy

Tabuľka 3.5.28: Záverečné výsledky verifikácie Mo

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Mo			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	100 µg/l	0,6 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	300 µg/l	1,7 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 1,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,7 – 1,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98 – 99) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	100 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	0 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 6 %	vyhovuje	

Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 6 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto

hodnota meníť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.28.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Sb

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **antimónu** (NRL/SK-VER/29/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre antimón uvedený najnižší limit 5 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre antimón uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 5 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticiu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre antimón uvedený najnižší limit 5 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 1,5 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,01 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 1,4 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,7 % – 1,3 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (96 – 99) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 100 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VS-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 11 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meníť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.29.

Tabuľka 3.5.29: Záverečné výsledky verifikácie Sb

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Sb			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,5 µg/l	0,01 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	1,5 µg/l	0,04 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 1,4) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,7 – 1,3) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(96 – 99) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	100 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	0 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 – 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 40 %	± 11 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Se

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **selénu** (NRL/SK-VER/30/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre selén uvedený najnižší limit 10 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre selén uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 10 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre chróm uvedený najnižší limit 10 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 3 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 1 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,07 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 4,8 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 0,9 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (100 – 102) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 98 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U

11 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.30.

Tabuľka 3.5.30: Záverečné výsledky verifikácie Se

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Se			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	1 µg/l	0,07 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	3 µg/l	0,22 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 4,8) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 0,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 102) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	2 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 - 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 40 %	± 11 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Sn

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **cínu** (NRL/SK-VER/31/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je uvedená limitná hodnota 1,6 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd“, časť B: priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd je uvedená limitná hodnota 1,6 mg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 160 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,1 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 1,1 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 1,9 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (92 – 99) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 101 % , a vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 11 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto

hodnota meníť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.31.

Tabuľka 3.5.31: Záverečné výsledky verifikácie *S_n*

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE <i>S_n</i>			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	160 µg/l	0,1 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	480 µg/l	0,2 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	<i>s_w</i> rel	5 %	(0,4 – 1,1) %	vyhovuje
		<i>s_b</i> rel	10 %	(0,0 – 1,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(92 – 99) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	101 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	1 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	<i>U</i>	± 30 %	± 11 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia *S_r*

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **stronc**a (NRL/SK-VER/32/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (*U*).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre *S_r*, boli brané do úvahy požiadavky: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek organizátora MPS a zo všeobecných požiadaviek na pracovné charakteristiky analytickej metódy. Nakoľko vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. nie sú uvedené kritéria správnosti a presnosti metódy pre *S_r*, boli brané do úvahy požiadavky ako pre berýlium: požadovaná správnosť je 10 % a presnosť 10 %. Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie pre 6 opakovaných meraní slepej vzorky bol 0,2 µg/l. Hodnota je nižšia ako hodnota nami požadovaná. Zhodnosť v rámci série *s_w* sa pohybovala v intervale (0,4 – 1,0) % a zhodnosť medzi sériami *s_b* sa pohybovala v intervale (0,8 – 1,8) % a nepresiahla požadovaný limit. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky *N₁* a *N₅* sa pohybovala v intervale (97 – 100) % čo vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 92 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania *U* 7 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM

v RD sa bude táto hodnota meniť po dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.5.32.

Tabuľka 3.5.32: Záverečné výsledky verifikácie Sr

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Sr			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	1 µg/l	0,2 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	3 µg/l	0,5 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 1,0) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,8 – 1,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97 – 100) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	92 %	vyhovuje
	Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	8 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(10 – 1000) µg/l	(10 - 1000) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 7 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia V

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **vanádu** (NRL/SK-VER/33/2019) použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/8 (STN ISO 17294-2) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre vanád uvedený najnižší limit 10 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE: Pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) je pre arzén uvedený najnižší limit 10 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 3 µg/l. Optimalizovanou metódou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 1 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,02 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,3 % – 0,7 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,1 % – 1,6 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N₁ a N₅ sa pohybovala v intervale (99 – 104) % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z jazera Draždiak bola 97 % čo vyhovuje požadovaným hodnotám. Najnižší bod kalibračného rozsahu metódy bol zvolený vzhľadom na požiadavky legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VS-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 9 %. Vzhľadom na reprodukovateľnosť CRM v RD sa bude táto hodnota meniť po

dostatočnom počte premeraných CRM. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č.3.5.33.

Tabuľka 3.5.33: Záverečné výsledky verifikácie V

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE V			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	1 µg/l	0,02 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	3 µg/l	0,06 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 0,7) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,1 – 1,6) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(99 – 104) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1 – 100) µg/l	(1 - 100) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 9 %	vyhovuje	

3.6 ATÓMOVÝ ABSORPČNÝ SPEKTROFOTOMETER S AUTOSAMPLEROM PRE PLAMEŇ AJ GRAFITOVÚ KYVETU A GENERÁTOROM HYDRIDOV

Atómový absorpčný systém umožňujúci skutočne simultánne meranie na plameni aj grafitovej piecke, ovládaný z jedného bodu, výberom fixne umiestenej lampy pomocou pohyblivého zrkadla, možnosťou inštalácie až 16 lúčov súčasne, autosamplerom pre plameň aj grafitovú piecku, generátorom hydridov a 15 ks jednoprvkových lúčov pre stanovenie prvkov podľa vlastného výberu.

Agilent 280FS/280Z AA Duo

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., Agilent 280FS/280Z AA Duo, SPS 4 Autosampler

3.6.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- **Optická časť systému:**
 - monochromátor typu Czerny-Turner
 - optika pokrytá kremeňom
 - rozsah vlnových dĺžok: min. 185 – 900 nm
 - opakovateľnosť vlnovej dĺžky: min. ± 0,035 nm
 - automatická voľba šírky štrbiny v rozsahu 0,1, 0,2, 0,5 a 1 nm
 - systém umožňuje inštaláciu 8 lúčov súčasne pre plameňovú časť a 8 lúčov súčasne pre grafitovú piecku
 - fixné umiestnenie lúčov
 - výber lampy na meranie pohyblivým zrkadlom
- **Plameňový systém:**
 - korekcia pozadia: deutériovou lampou
 - korekcia umožňuje automatické oslabenie referenčného lúča pre rovnováhu medzi referenčným a vzorkovacím lúčom
 - programovateľná regulácia prietokov plynov s rýchlosťou reakcie maximálne 30 ms
 - oddelený vypínač pre zapálenie a zhasnutie plameňa

- bajonetový systém uzatvárania sprejovacej komory
- **Systém grafitovej piecky:**
 - grafitová piecka má zónu s konštantnou teplotou
 - dynamická spätná kontrola teploty bez nutnosti použitia externých snímačov teploty
 - počet teplotných krokov na program: 20
 - plyn pre interný oplach v rozsahu 0 – 0,3 l/min
 - plyn pre externý oplach 0,5 l/min so zosilnením pri atomizácii minimálne na 3 l/min
 - korekcia pozadia: Zeeman v celom vlnovom rozsahu
 - uzamknutie sily magnetického poľa počas merania v rozsahu 0,1-0,8 Tesla
 - kamera pre optimalizáciu metód so živým náhľadom a možnosťou vytvorenia fotografie
- autosampler pre grafitovú piecku pre 50 vzoriek
- možnosť programovateľného dávkovania v rozsahu 40-200°C
- rozsah dávkovaného objemu: 1 – 70 µl
- samostatný cirkulačný chladič chladiacej vody
- autosampler pre plameň aj grafitovú piecku
- generátor hydridov a 5 ks jednoprvkových HC lúčových Ag, Al, Co, Cr, Fe, Mn, As, Cd, Sb, Se, Sn, Zn (Hollow Cathode Lamp – nekódované) a Ni, Pb a Cu (Hollow Cathode Lamp High Intensity – kódované)
- Riadiaci systém vrátane PC: Softvér musí pracovať pod minimálne 64 bit OS, musí umožňovať automatické vyvolanie základných nastavení pre každý prvok, musí obsahovať „CookBook“.

Datastanica

- softvér pre zber, vyhodnocovanie údajov, ich reportovanie, zálohovanie na DVD-RW pod minimálne 64 bit OS
- automatické vyvolanie základných nastavení pre každý prvok
- „CookBook“.
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.6.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Atómový absorpčný systém umožňujúci skutočne simultánne meranie na plameni aj grafitovej piecke bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia prvkov v povrchových vodách na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov. Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

Bola vykonaná verifikácia stanovenia kadmia, kobaltu, chrómu, medi, niklu a olova atómovou absorpčnou spektrometriou technikou elektrotermickej atomizácie (STN EN ISO 15586: Kvalita vody. Stanovenie stopových prvkov atómovou absorpčnou spektrometriou s grafitovou pieckou) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3 (metóda ETAAS).

VERIFIKÁCIA METÓD ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE TECHNIKOU ELEKTROTHERMICKEJ ATOMIZÁCIE (ETAAS)

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia kadmia (Cd)

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ sú pre chróm uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 0,08 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre kadmium uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 5 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Pre maticu povrchová voda, metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Prvý bod kalibračnej krivky vyplývajúci z legislatívy je 0,02 µg/l ($LOQ_{PoV} = 0,024 \mu\text{g/l}$), pričom vyvinutá metóda dosahuje hodnotu až 0,1 µg/l. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.1. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ sú pre chróm uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 0,08 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 0,024 µg/l. Vyvinutou technikou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,008 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,007 µg/l. Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre kadmium uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 5 µg/l. LOQ, vyjadrený ako 30 % z ENK bol 1,5 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) stanovený v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre kadmium uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 0,5 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,007 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 1,2 % – 3,2 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 2,0 % – 5,2 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Presnosť sa pohybovala od 100 % do 110 % pre syntetické vzorky a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale 95,0 % – 105 % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 109 % a pitnú vodu 95,0 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. S každou sériou meraní bola premeraná aj kalibračná krivka. Hodnota koeficientu linearit R^2 sa pohybovala v rozsahu 0,9997 – 0,9999. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 16 %.

Tabuľka. 3.6.1: Výsledky verifikácie kadmia

POŽIADAVKY NA METÓDU pre stanovenie Cd		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE Cd		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
¹ DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD (PoV)	0,008 µg/l	0,007 µg/l	vyhovuje
	LOD (PiV)	0,5 µg/l	0,007 µg/l	vyhovuje
² LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ (PoV)	0,024 µg/l	0,022 µg/l	vyhovuje
	LOQ (PiV)	1,5 µg/l	0,022 µg/l	vyhovuje
³ ZHODNOSŤ (PRE)	s _w (PoV, PiV)	5 %	(1,2 – 3,2) %	vyhovuje
	s _b (PoV, PiV)	10 %	(2,0 – 5,2) %	vyhovuje
⁴ PRESNOSŤ (ACC)	Rozsah (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(100 – 110) %	vyhovuje
⁵ SPRÁVNOSŤ (TRU)	vychýlenie (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(95,0 – 105) %	vyhovuje
		± 0,5 µg/l (PiV)	± 0,06 µg/l (PiV)	vyhovuje
		± 0,008 µg/l (PoV)	± 0,06 µg/l (PoV)	nevyhovuje
	výtlačnosť (PoV)	(100 ± 10) %	109 %	vyhovuje
výtlačnosť (PiV)	(100 ± 10) %	95,0 %	vyhovuje	
⁶ ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN (PoV)	(0,02 – 0,2) µg/l	(0,1 - 1) µg/l	nevyhovuje
	RAN (PiV)	(1 - 10) µg/l	(0,1 - 1) µg/l	vyhovuje
⁷ NEISTOTA MERANIA (U)	U (PoV, PiV)	± 25 %	± 16 %	vyhovuje

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia kóbaltu (Co)

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť A: ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele) sú pre kobalt uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 50 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Pre maticu povrchová voda, metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.2. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) sú pre med' uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 50 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 15 µg/l. Vyvinutou technikou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 5 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,19 µg/l. Pre pitnú vodu nie je uvedená požiadavka v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,8 – 2,1) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (1,0 – 3,7) % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Presnosť sa pohybovala od 102 % do 105 % pre syntetické vzorky a vyhovuje požadovanému intervalu (90 – 110) %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (96,3 – 98,1) % a vyhovuje požadovanému intervalu (90 – 110) %. Výtlačnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 109 % a pitnú vodu 102 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. S každou sériou meraní bola premeraná aj kalibračná krivka. Hodnota koeficientu linearity R² sa pohybovala v rozsahu 0,9998 – 0,9999. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 10 %.

Tabuľka. 3.6.2: Výsledky verifikácie kobaltu

POŽIADAVKY NA METÓDU Co			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE Co	
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
¹ DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD (PoV)	5 µg/l	0,19 µg/l	vyhovuje
	LOD (PiV)	-	0,19 µg/l	vyhovuje
² LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ (PoV)	15 µg/l	0,56 µg/l	vyhovuje
	LOQ (PiV)	-	0,56 µg/l	vyhovuje
³ ZHODNOSŤ (PRE)	s _w (PoV, PiV)	5 %	(0,8 – 2,1) %	vyhovuje
	s _b (PoV, PiV)	10 %	(1,0 – 3,7) %	vyhovuje
⁴ PRESNOSŤ (ACC)	Rozsah (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(102 – 105) %	vyhovuje
⁵ SPRÁVNOSŤ (TRU)	vychýlenie (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(96,3 – 98,1) %	vyhovuje
		± 5 µg/l (PoV)	± 0,1 µg/l (PoV)	vyhovuje
	výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	109 %	vyhovuje
	výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	102 %	vyhovuje
⁶ ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN (PoV, PiV)	(15 - 100) µg/l	(5 - 25) µg/l	vyhovuje
⁷ NEISTOTA MERANIA (U)	U (PoV, PiV)	± 25 %	± 10 %	vyhovuje

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia chrómu (Cr)

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) sú pre chróm uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 9 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre chróm uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 50 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Pre maticu povrchová voda, metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.3. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) sú pre chróm uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 9 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 2,7 µg/l. Vyvinutou technikou sa toto LOQ dosahuje. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,9 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,4 µg/l. Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre chróm uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 50 µg/l. LOQ, vyjadrený ako 30 % z ENK bol 15 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) stanovený v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre

chróm uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 5 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,4 µg/l.

Tabuľka. 3.6.3: Výsledky verifikácie chrómu

POŽIADAVKY NA METÓDU Cr			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE Cr	
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
¹ DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD (PoV)	0,9 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje
	LOD (PiV)	5 µg/l	0,4 µg/l	vyhovuje
² LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ (PoV)	2,7 µg/l	1,1 µg/l	vyhovuje
	LOQ (PiV)	15 µg/l	1,1 µg/l	vyhovuje
³ ZHODNOSŤ (PRE)	s _w (PoV, PiV)	5 %	(0,6 – 4,1) %	vyhovuje
	s _b (PoV, PiV)	10 %	(1,8 – 5,1) %	vyhovuje
⁴ PRESNOSŤ (ACC)	Rozsah (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(104 – 107) %	vyhovuje
⁵ SPRÁVNOSŤ (TRU)	vychýlenie (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(97,6 – 99,2) %	vyhovuje
		± 5 µg/l (PiV)	± 0,5 µg/l (PiV)	vyhovuje
		± 0,9 µg/l (PoV)	± 0,5 µg/l (PoV)	vyhovuje
	výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	96,8 %	vyhovuje
výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	102 %	vyhovuje	
⁶ ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN (PoV)	(2 – 20) µg/l	(1 - 10) µg/l	vyhovuje
	RAN (PiV)	(15 - 50) µg/l	(1 - 10) µg/l	vyhovuje
⁷ NEISTOTA MERANIA (U)	U (PoV, PiV)	± 25 %	± 11 %	vyhovuje

Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,6 % – 4,1 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,8 % – 5,1 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Presnosť sa pohybovala od 104 % do 107 % pre syntetické vzorky a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale 97,6 % – 99,2 % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu z bola 96,8 % a pitnú vodu 102 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. S každou sériou meraní bola premeraná aj kalibračná krivka. Hodnota koeficientu linearít R² sa pohybovala v rozsahu 0,9987 – 1,000. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 11 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia meďi (Cu)

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) sú pre meď uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 1,1 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre meď uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 2 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Pre maticiu povrchová voda, metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.4. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na

kvalitu povrchovej vody“, časť B: ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky) sú pre med' uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 1,1 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 0,33 µg/l. Vyvinutou technikou sa toto LOQ nedosahuje. Preto sa zvolil tak nízky rozsah metódy, ktorý navrhovaná metodika je schopná dosiahnuť. Prvý bod kalibračnej krivky vyplývajúci z legislatívy je 0,3 µg/l ($LOQ_{PoV} = 0,33 \mu\text{g/l}$), pričom vyvinutá metóda dosahuje hodnotu až 1 µg/l. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,11 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,18 µg/l. Pre matricu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre med' uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 2 mg/l. LOQ, vyjadrený ako 30 % z ENK bol 600 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke.

Tabuľka. 3.6.4: Výsledky verifikácie medi

POŽIADAVKY NA METÓDU Cu			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE Cu	
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
¹ DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD (PoV)	0,11 µg/l	0,18 µg/l	nehovuje
	LOD (PiV)	200 µg/l	0,18 µg/l	vyhovuje
² LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ (PoV)	0,33 µg/l	0,53 µg/l	nehovuje
	LOQ (PiV)	600 µg/l	0,53 µg/l	vyhovuje
³ ZHODNOSŤ (PRE)	s _w (PoV, PiV)	5 %	(0,4 – 4,8) %	vyhovuje
	s _b (PoV, PiV)	10 %	(0,0 – 3,3) %	vyhovuje
⁴ PRESNOSŤ (ACC)	Rozsah (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(99,8 – 108) %	vyhovuje
⁵ SPRÁVNOSŤ (TRU)	vychýlenie (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(97,4 – 102) %	vyhovuje
		± 200 µg/l (PiV)	± 0,08 µg/l (PiV)	vyhovuje
		± 0,11 µg/l (PoV)	± 0,08 µg/l (PoV)	vyhovuje
	výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97,8 %	vyhovuje
výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	99,9 %	vyhovuje	
⁶ ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN (PoV)	(0,3 - 3) µg/l	(1 - 10) µg/l	nehovuje
	RAN (PiV)	(0,6 - 6) mg/l	(1 - 10) µg/l	vyhovuje
⁷ NEISTOTA MERANIA (U)	U (PoV, PiV)	± 25 %	± 9 %	vyhovuje

Detekčný limit (LOD) stanovený v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre med' uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 200 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,18 µg/l. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,4 % – 4,8 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 3,3 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Presnosť sa pohybovala od 99,8 % do 108 % pre syntetické vzorky a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale 97,4 % – 102 % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 97,8 % a pitnú vodu 99,9 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. S každou sériou meraní bola premeraná aj kalibračná krivka. Hodnota koeficientu linearít R² sa pohybovala v rozsahu 0,9995 – 1,000. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 9 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia niklu (Ni)

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ sú pre nikel uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 4 µg/l. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre nikel uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 20 µg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Metóda pre matricu povrchová voda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.5. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ sú pre nikel uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 4 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 1,2 µg/l. Vyvinutou technikou sa toto LOQ dosahuje, kalibračný rozsah bol navrhnutý 1 - 10 µg/l Ni. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,4 µg/l, dosiahnuté LOD bolo 0,21 µg/l. Metóda pre matricu pitná voda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre nikel uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 20 µg/l. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 6 µg/l, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) je stanovený v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre nikel uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 2 µg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,21 µg/l.

Tabuľka. 3.6.5: Výsledky verifikácie niklu

POŽIADAVKY NA METÓDU Ni			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE Ni	
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery
¹ DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD (PoV)	0,4 µg/l	0,21 µg/l	vyhovuje
	LOD (PiV)	2 µg/l	0,21 µg/l	vyhovuje
² LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ (PoV)	1,2 µg/l	0,63 µg/l	vyhovuje
	LOQ (PiV)	6 µg/l	0,63 µg/l	vyhovuje
³ ZHODNOSŤ (PRE)	s _w (PoV, PiV)	5 %	(0,9 – 3,3) %	vyhovuje
	s _b (PoV, PiV)	10 %	(1,1 – 6,7) %	vyhovuje
⁴ PRESNOSŤ (ACC)	Rozsah (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(104 – 107) %	vyhovuje
⁵ SPRÁVNOSŤ (TRU)	vychýlenie (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(96,5 – 102) %	vyhovuje
		± 2 µg/l (PiV)	± 0,19 µg/l (PiV)	vyhovuje
		± 0,4 µg/l (PoV)	± 0,19 µg/l (PoV)	vyhovuje
	výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97,2 %	vyhovuje
výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	95,5 %	vyhovuje	
⁶ ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN (PoV)	(1 - 10) µg/l	(1 - 10) µg/l	vyhovuje
	RAN (PiV)	(6 - 60) µg/l	(1 - 10) µg/l	vyhovuje
⁷ NEISTOTA MERANIA (U)	U (PoV, PiV)	± 25 %	± 12 %	vyhovuje

Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,9 % – 3,3 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 1,1 % – 6,7 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami. Presnosť sa pohybovala od 104 % do 107 % pre syntetické vzorky a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale 96,5 % – 102 % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 97,2 % a pitnú vodu 95,5 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. S každou sériou meraní bola premeraná aj kalibračná krivka. Hodnota koeficientu linearity R^2 sa pohybovala v rozsahu 0,9998 – 1,000. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 12 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia olova (Pb)

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ sú pre olovo uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 1,2 $\mu\text{g/l}$. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre olovo uvedené hodnoty najvyššej prípustnej

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Pre maticiu povrchová voda, metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.6. Prvotné prípravy verifikácie tejto metódy sa odvíjali od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 167/2015 Z. z. z 8. júla 2015, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. V prílohe č. 1 „Environmentálne normy kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky pre útvary povrchových vôd.“ sú pre olovo uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 1,2 $\mu\text{g/l}$. LOQ, vyjadrená ako 30 % z ENK bola 0,36 $\mu\text{g/l}$. Vyvinutou technikou sa toto LOQ nedosahuje. Preto sa zvolil tak nízky rozsah metódy, ktorý navrhovaná metodika je schopná dosiahnuť. Prvý bod kalibračnej krivky vyplývajúci z legislatívy je 0,3 $\mu\text{g/l}$ ($\text{LOQ}_{\text{PoV}} = 0,36 \mu\text{g/l}$), pričom vyvinutá metóda dosahuje hodnotu až 1 $\mu\text{g/l}$. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,12 $\mu\text{g/l}$, dosiahnuté LOD bolo 0,15 $\mu\text{g/l}$. Pre maticiu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 sú pre olovo uvedené hodnoty najvyššej prípustnej koncentrácie environmentálnej normy kvality (NPK - ENK) 10 $\mu\text{g/l}$. LOQ, vyjadrený ako 30 % z ENK bol 3 $\mu\text{g/l}$, dosiahnuté LOQ vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) stanovený v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre olovo uvedená hodnota 10% z ENK, t.j. 1 $\mu\text{g/l}$. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,15 $\mu\text{g/l}$. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale 0,8 % – 3,5 % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale 0,0 % – 4,2 % a nepresiahla požadovaný limit 5 % v rámci série a 10 % medzi sériami.

Tabuľka. 3.6.6: Výsledky verifikácie olova

POŽIADAVKY NA METÓDU Pb			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE Pb	
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
¹ DETEKČNÝ LIMIT (LOD)	LOD (PoV)	0,12 µg/l	0,15 µg/l	nevyhovuje
	LOD (PiV)	1 µg/l	0,15 µg/l	vyhovuje
² LIMIT STANOVENIA (LOQ)	LOQ (PoV)	0,36 µg/l	0,45 µg/l	nevyhovuje
	LOQ (PiV)	3 µg/l	0,45 µg/l	vyhovuje
³ ZHODNOSŤ (PRE)	s _w (PoV, PiV)	5 %	(0,8 – 3,5) %	vyhovuje
	s _b (PoV, PiV)	10 %	(0,0 – 4,2) %	vyhovuje
⁴ PRESNOSŤ (ACC)	Rozsah (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(103 – 110) %	vyhovuje
⁵ SPRÁVNOSŤ (TRU)	vychýlenie (PoV, PiV)	(90 – 110) %	(96 – 104) %	vyhovuje
		± 1 µg/l (PiV)	± 0,37 µg/l (PiV)	vyhovuje
		± 0,12 µg/l (PoV)	± 0,37 µg/l (PoV)	nevyhovuje
	výtlačnosť (PoV)	(100 ± 10) %	105 %	vyhovuje
výtlačnosť (PiV)	(100 ± 10) %	104 %	vyhovuje	
⁶ ROZSAH METÓDY (RAN)	RAN (PoV)	(0,3 - 3) µg/l	(1 - 10) µg/l	nevyhovuje
	RAN (PiV)	(3 - 30) µg/l	(1 - 10) µg/l	vyhovuje
⁷ NEISTOTA MERANIA (U)	U (PoV, PiV)	± 25 %	± 10 %	vyhovuje

Presnosť sa pohybovala od 103 % do 110 % pre syntetické vzorky a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale 96,0 % – 104 % a vyhovuje požadovanému intervalu 90 % – 110 %. Výtlačnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 105 % a pitnú vodu z vodovodu 104 % a vyhovovali požadovaným hodnotám. S každou sériou meraní bola premeraná aj kalibračná krivka. Hodnota koeficientu linearitity R^2 sa pohybovala v rozsahu 0,9998 – 1,0000. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 10 %.

VERIFIKÁCIA METÓD PLAMEŇOVEJ ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE (FAAS)

Taktiež bola vykonaná verifikácia stanovenia kobaltu, niklu, medi, zinku, kadmia, a olova (STN ISO 8288: Kvalita vody. Stanovenie kobaltu, niklu, medi, zinku, kadmia a olova. Metódy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie), striebra (STN 757486: Kvalita vody. Stanovenie striebra. Metóda plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie), chrómu (STN EN 1233: Kvalita vody. Stanovenie chrómu. Metódy atómovej absorpčnej spektrometrie), železa (ČSN 75 7385: Jakost vod – Stanovení železa a mangánu – Metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie) a mangánu (STN 75 7489: Kvalita vody. Stanovenie mangánu. Metóda plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie).

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Co

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **kobaltu** (NRL/SK-VER/22/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-2 (STN ISO 8288) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre kobalt uvedená najnižšia limitná hodnota 1,0 mg/l (tabuľka 5.4 „Smaltovanie“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.7 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,05 – 1,0) mg/l.

Tabuľka 3.6.7: Záverečné výsledky verifikácie kobaltu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Co		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT		LOD (OV)	0,1 mg/l	0,010 mg/l	vyhovuje
		LOQ (OV)	0,3 mg/l	0,031 mg/l	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,8 – 2,5) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,3 – 4,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 106) %	vyhovuje
		Výťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(0,05 – 1,0 mg/l)	(0,05 – 1,0 mg/l)	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	± 20 %	± 11 %	vyhovuje

Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u oboch matric 0,010 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u oboch matric 0,031 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,8 – 2,5) % a medzi sériami sa pohybovala v intervale (0,3 – 4,5) % a nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (100 – 106) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výťažnosť pre obohatenú odpadovú vodu bola 97 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,05 – 1,0) mg/l s hodnotou $U = 11$ %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ni

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **niklu** (NRL/SK-VER/20/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-2 (STN ISO 8288) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre nikel uvedená najnižšia limitná hodnota 0,5 mg/l (tabuľka 5.6 „Elektronická výroba, výroba galvanických článkov“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.8 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,05 – 1,0) mg/l.

Tabuľka 3.6.8: Záverečné výsledky verifikácie niklu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ni			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (OV)	0,05 mg/l	0,011 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (OV)	0,15 mg/l	0,033 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	5 %	(0,3 – 2,7) %	vyhovuje
		s _b rel	5 %	(0,4 – 1,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(95 – 101) %	vyhovuje
		Výťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,05 – 1,0 mg/l)	(0,05 – 1,0 mg/l)	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 8 %	vyhovuje	

Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u oboch matric 0,011 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u oboch matric 0,033 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3 – 2,7) % a medzi sériami sa pohybovala v intervale (0,4 – 1,4) % a nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (95 – 101) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výťažnosť pre obohatenú odpadovú vodu bola 97 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,05 – 1,0) mg/l s hodnotou U = 8 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Cu

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **medi** (NRL/SK-VER/23/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-2 (STN ISO 8288) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre medi uvedená najnižšia limitná hodnota 0,5 mg/l (tabuľka 5.6 „Elektronická výroba, výroba galvanických článkov“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.9 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,05 – 1,0) mg/l.

Tabuľka 3.6.9: Záverečné výsledky verifikácie medi

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Cu			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (OV)	0,05 mg/l	0,010 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (OV)	0,15 mg/l	0,031 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,2 – 2,3) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,5 – 1,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výtťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(99 – 102) %	vyhovuje
		Výtťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	100 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	0,5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,5 – 1,0 mg/l)	(0,5 – 1,0 mg/l)	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 7 %	vyhovuje	

Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u oboch matric 0,010 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u oboch matric 0,031 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,2 – 2,3) % a medzi sériami sa pohybovala v intervale (0,5 – 1,9) % a nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (99 – 102) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výtťažnosť pre obohatenú odpadovú vodu bola 100 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,05 – 1,0) mg/l s hodnotou $U = 7$ %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Zn

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **zinku** (NRL/SK-VER/27/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-2 (STN ISO 8288) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek pre povrchovú vodu, uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“ časť B: „Ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky)“ je pre zinok uvedená limitná hodnota 7,8 $\mu\text{g/l}$. Požiadavky pre odpadovú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B: „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre zinok a jeho zlúčeniny uvedená limitná hodnota 1,5 mg/l (tabuľka 9.3 „Spaľovanie odpadov a zariadenia na spoluspaľovanie“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.10. Metóda vyhovuje v plnom rozsahu pre matricu odpadová voda. Pre matricu povrchová voda metóda nevyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č.20. Verifikácia tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek pre povrchovú vodu, uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody“ časť B: „Ukazovatele kvality vody (nesyntetické látky)“ je pre zinok uvedená limitná hodnota 7,8 $\mu\text{g/l}$. Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z limitnej hodnoty bol 0,0023 mg/l , dosiahnuté LOQ 0,008 mg/l nevyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) vyjadrený ako 1/3 z LOQ má byť 0,00078 mg/l , pričom vyvinutou metódou sa dosiahol LOD 0,003 mg/l . Táto požiadavka teda nebola splnená. Taktiež sa touto metódou nedosahuje požadovaný kalibračný rozsah metódy (0,002 – 0,2) mg/l . Dosiahnutý kalibračný rozsah je (0,02 – 0,2) mg/l . Matricu povrchová voda je možné merať v dosiahnutom kalibračnom rozsahu. Pre matricu odpadová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č.3.6.10. Požiadavky pre odpadovú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B: „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre zinok a jeho zlúčeniny uvedená limitná hodnota 1,5 mg/l (tabuľka 9.3 „Spaľovanie odpadov a zariadenia na spoluspaľovanie“). Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z limitnej hodnoty bol 0,45 mg/l , dosiahnuté LOQ 0,008 mg/l vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) vyjadrený ako 1/3 z LOQ má byť 0,15 mg/l , pričom vyvinutou metódou sa dosiahol LOD 0,003 mg/l .

Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3 – 3,2) % a medzi sériami s_b v intervale (0,8 – 1,9) %. Hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 % v rámci série medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (100 – 101) % a vyhovuje požadovanému intervalu (90 – 110) %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 97 % a pre odpadovú vodu bola 102 %. V prípade obidvoch matric dosiahnutá výťažnosť vyhovovala požadovaným kritériám. Kalibračný rozsah metódy vyhovuje najnižšej požiadavke LOQ pre odpadovú vodu z legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania (U) 13 %.

Tabuľka 3.6.10: Záverečné výsledky verifikácie zinku

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Zn			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,0008 mg/l	0,003 mg/l	nevyhovuje	
	LOQ (PoV)	0,0023 mg/l	0,008 mg/l	nevyhovuje	
	LOD (OV)	0,15 mg/l	0,003 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (OV)	0,45 mg/l	0,008 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 3,2) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,8 – 1,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výtťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 101) %	vyhovuje
		Výtťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
		Výtťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	102 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	2 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN (PoV)	(0,002 – 0,2) mg/l	(0,02 – 0,2) mg/l	nevyhovuje	
	RAN (OV)	(0,02 – 0,2) mg/l	(0,02 – 0,2) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	±13 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Cd

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **kadmia** (NRL/SK-VER/21/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-2 (STN ISO 8288) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre kadmium a jeho zlúčeniny uvedená najnižšia limitná hodnota 0,05 mg/l (tabuľka 9.3 „Spaľovne odpadov a zariadenia na spoluspaľovanie“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.11 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,01 – 0,2) mg/l.

Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u obidvoch matric 0,003 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u obidvoch matric 0,008 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3 – 2,1) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (1,3 – 5,5) % a nepresiahli požadovaný limit 10 %.

Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (98 – 104) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výťažnosť pre obohatenú odpadovú vodu bola 106 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,01 – 0,2) mg/l s hodnotou $U = 9$ %.

Tabuľka 3.6.11: Záverečné výsledky verifikácie kadmia

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Cd			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (OV)	0,005 mg/l	0,003 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (OV)	0,015 mg/l	0,008 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 2,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,3 – 5,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98 – 104) %	vyhovuje
		Výťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	106 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	6 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,01 – 0,2 mg/l)	(0,01 – 0,2 mg/l)	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 9 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Pb

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **olova** (NRL/SK-VER/24/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-2 (STN ISO 8288) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre olovo uvedená limitná hodnota 0,4 mg/l (tabuľka 4.2 „Metalurgia nežeľzných kovov“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.12 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,05 – 2,0) mg/l.

Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u oboch matric 0,024 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u oboch matric 0,072 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,6 – 4,0) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (1,4 – 8,1) % a nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (98 – 103) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výťažnosť pre obohatenú

odpadovú vodu bola 99 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,05 – 2,023mg/l s hodnotou $U = 13$ %.

Tabuľka 3.6.12: Záverečné výsledky verifikácie olova

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Pb			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (OV)	0,04 mg/l	0,024 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (OV)	0,12 mg/l	0,072 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,6 – 4,0) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(1,4 – 8,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98 – 103) %	vyhovuje
		Výťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	99 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	1 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,05 – 2,0) mg/l	(0,05 – 2,0) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 13 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ag

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **striebra** (NRL/SK-VER/25/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-1 (STN 75 7486) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre striebro uvedená najnižšia limitná hodnota 0,1 mg/l (tabuľka 5.6 „Elektronická výroba, výroba galvanických článkov“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.13. Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,025 – 0,6) mg/l. Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u oboch matric 0,003 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u oboch matric 0,009 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,0 – 0,6) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (1,0 – 3,7) % a nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (97 – 99) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výťažnosť pre obohatenú odpadovú

vodu bola 101 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,025 – 0,6) mg/l s hodnotou $U = 6 \%$.

Tabuľka 3.6.13: Záverečné výsledky verifikácie striebra

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Ag			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (OV)	0,01 mg/l	0,003 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (OV)	0,03 mg/l	0,009 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,0 – 0,6) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(1,0 – 3,7) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(97 – 99) %	vyhovuje
		Výťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	101 %	vyhovuje
	Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	1 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,025 – 0,6) mg/l	(0,025 – 0,6) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 6 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Cr

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **chrómu** (NRL/SK-VER/26/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-3 (STN EN 1233) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek na odpadovú vodu uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 6 časť B „Priemyselné odpadové vody a osobitné vody vypúšťané do povrchových vôd“ je pre celkový chróm uvedená najnižšia limitná hodnota 0,5 mg/l (tabuľka 5.6 „Elektronická výroba, výroba galvanických článkov“).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.6.14 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,5 – 2,0) mg/l.

Detekčný limit (LOD) pre odpadovú vodu vypočítaný z kritéria detekcie bol u oboch matric 0,007 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) pre odpadovú vodu vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol u oboch matric 0,021 mg/l a vyhovuje požiadavke. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (1,0 – 1,7) % a medzi sériami sa pohybovala v intervale (2,5 – 4,4) % a nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť vyjadrená ako vychýlenie pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (98 –

104) % a vyhovuje požadovanému intervalu (100 ± 10) %. Výťažnosť pre obohatenú odpadovú vodu bola 94 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Zo získaných údajov verifikácie bola podľa normy STN ISO 11352: 2014, kapitola 8. až 10. bola vypočítaná rozšírená neistota merania pre rozsah (0,01 – 0,2) mg/l s hodnotou $U = 10$ %.

Tabuľka 3.6.14: Záverečné výsledky verifikácie chrómu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Cr			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY		Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
DETEKČNÝ LIMIT		LOD (OV)	0,05 mg/l	0,007 mg/l	vyhovuje
		LOQ (OV)	0,15 mg/l	0,021 mg/l	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(1,0 – 1,7) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(2,5 – 4,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(98 – 104) %	vyhovuje
		Výťažnosť (OV)	(100 ± 10) %	94 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (OV)	± 10 %	6 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(0,5 – 2,0 mg/l)	(0,5 – 2,0 mg/l)	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	± 20 %	± 10 %	vyhovuje

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Fe

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **železa** (NRL/SK-VER/8/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-4 (ČSN 75 7385) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód. Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“ časť B „Fyzikálne a chemické ukazovatele“ je pre železo uvedená medzná limitná hodnota (MH) 0,2 mg/l. Požiadavky pre povrchovú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“ časť A „Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu“ je pre železo uvedená limitná hodnota 0,3 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.15. Verifikácia tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu uvedených v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z.,

z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“ časť B „Fyzikálne a chemické ukazovatele“ je pre železo uvedená medzná limitná hodnota (MH) 0,20 mg/l. Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z MH bol 0,06 mg/l, dosiahnuté LOQ 0,018 mg/l vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) daný Nariadením vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre železo 10% z MH, t.j. 0,02 mg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,006 mg/l. Rovnako aj pre maticu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu.

Tabuľka 3.6.15: Záverečné výsledky verifikácie železa

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Fe		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,03 mg/l	0,006 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (PoV)	0,09 mg/l	0,018 mg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	0,02 mg/l	0,006 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	0,06 mg/l	0,018 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 3,2) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,8 – 1,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(100 – 101) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	3 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	102 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	2 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,05 – 1,0) mg/l	(0,05 – 1,0) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	±13 %	vyhovuje	

Požiadavky pre povrchovú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“ časť A „Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu“ je pre železo uvedená limitná hodnota 0,3 mg/l. Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z MH bol 0,09 mg/l, dosiahnuté LOQ 0,018 mg/l vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) vyjadrený ako 1/3 z LOQ má byť 0,03 mg/l, pričom vyvinutou metódou sa dosiahol LOD 0,006 mg/l. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 25. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3 – 3,2) % a medzi sériami s_b v intervale (0,8 – 1,9) %. Hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 % v rámci série, resp. 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (100 – 101) % a vyhovuje požadovanému intervalu (90 – 110) %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 97 % a pitnú vodu 102 %. V prípade oboch matic dosiahnutá výťažnosť vyhovovala požadovaným kritériám. Kalibračný rozsah metódy vyhovuje najnižšej požiadavke LOQ z legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania (U) 9 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Mn

Bola vykonaná verifikácia stanovenia **mangánu** (NRL/SK-VER/7/2018) metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/SK-ŠOP/1-5 (STN 75 7489) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania *U*.

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“ časť B „Fyzikálne a chemické ukazovatele“ je pre mangán uvedená medzná limitná hodnota (MH) 50 µg/l. Požiadavky pre povrchovú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“ časť A „Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu“ je pre mangán uvedená limitná hodnota 0,05 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Pre maticiu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“ časť B „Fyzikálne a chemické ukazovatele“ je pre mangán uvedená medzná limitná hodnota (MH) 0,050 mg/l. Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z MH bol 0,015 mg/l, dosiahnuté LOQ 0,013 mg/l vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) daný Nariadením vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, v prílohe č. 4, v tabuľke č. 6 je pre mangán 10 % z MH, t.j. 0,005 mg/l. Táto požiadavka bola splnená, keďže metóda dosahuje LOD 0,004 µg/l. Rovnako aj pre maticiu povrchová voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre povrchovú vodu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z., z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 2 „Kvalitatívne ciele povrchovej vody“ časť A „Povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu“ je pre mangán uvedená limitná hodnota 0,05 mg/l. Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z MH bol 0,015 mg/l, dosiahnuté LOQ 0,013 mg/l vyhovuje tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) vyjadrený ako 1/3 z LOQ má byť 0,005 mg/l, pričom vyvinutou metódou sa dosiahol LOD 0,004 mg/l. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.6.16

Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,4 – 3,5)% a medzi sériami s_b v intervale (0,8 – 3,8)%. Hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 % v rámci série, resp. 10 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky N_1 a N_5 sa pohybovala v intervale (99 – 103) % a vyhovuje požadovanému intervalu (90 – 110) %. Výťažnosť prídavku štandardu pre obohatenú povrchovú vodu bola 100 % a pitnú vodu 98 %. V prípade obidvoch maticí dosiahnutá výťažnosť vyhovovala požadovaným kritériám.

Tabuľka 3.6.16: Záverečné výsledky verifikácie mangánu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE Mn			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PoV)	0,005 mg/l	0,004 mg/l	vyhovuje	
	LOD (PiV)	0,005 mg/l	0,004 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PoV)	0,015 mg/l	0,013 mg/l	vyhovuje	
	LOQ (PiV)	0,015 mg/l	0,013 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	5 %	(0,4 – 3,5) %	vyhovuje
		s _b rel	5 %	(0,8 – 3,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výtťažnosť (SV)	(90 – 110) %	(99 – 103) %	vyhovuje
		Výtťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	100 %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PoV)	± 10 %	0 %	vyhovuje
		Výtťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	98 %	vyhovuje
Vychýlenie (Br) (PiV)	± 10 %	2 %	vyhovuje		
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,015 – 0,5) mg/l	(0,015 – 0,5) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 9 %	vyhovuje	

Kalibračný rozsah metódy vyhovuje najnižšej požiadavke LOQ z legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U 9 %.

3.7 AUTOMATICKÝ ANALYZÁTOR ORTUTI PRE PRIAMU ANALÝZU KVAPALNÝCH A TUHÝCH VZORIEK

Plne automatizovaný analyzátor pre stanovenie Hg v kvapalných a tuhých vzorkách pracujúci na princípe jednolúčového spektrofotometra so sekvenčným prechodom cez meracie cely. Atómový absorpčný systém s amalgamačnou jednotkou. Spoločný integrovaný automatický dávkovač pre kvapalné aj tuhé vzorky s minimálnym počtom vzoriek 30. Plne programovateľné sušenie a spaľovanie vzorky.

DMA - 80[®] Tricell

- Výrobca, typ: Milestone Srl, DMA - 80[®] Tricell

3.7.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- maximálny dávkovaný objem kvapalných vzoriek 1,5 ml
- maximálna hmotnosť navážky tuhých vzoriek 1,5 g
- použitý zdroj žiarenia – dve nízkotlakové ortuťové výbojky; nastavená vlnová dĺžka merania na hodnotu 253,65 nm
- interferenčný filter: 254 nm, štrbina 9 nm
- detektor: dva kremíkové UV fotodetektory
- limit detekcie – LOD: minimálne 0,001 ng a nižší pre kvapalné aj tuhé vzorky
- limit stanovenia – LOQ: minimálne 0,01 ng a nižší pre kvapalné aj tuhé vzorky
- dynamický rozsah merania: od 0,01 ng do 1500 ng
- kontrola nastavení optických parametrov, vrátane prietoku plynu

- kalibrácia pomocou referenčného materiálu tuhej a kvapalnej povahy a použitia rôznych typov kalibrácií s následnou štatistikou
- štatistické spracovanie výsledkov v číselnej a grafickej forme
- GLP – výstup parametrov v zhode so správnou laboratórnou praxou
- možnosť pridelenia rôznych užívateľských prístupov
- automatické testovanie jednotlivých funkcií prístroja
- validácia charakteristík metódy
- autosampler:
 - automatizované dávkovanie vzoriek
 - jeden spoločný autosampler pre kvapalné aj tuhé vzorky
 - kapacita dávkovača : minimálne 30 vzoriek; maximálny dávkovaný objem 1,5 ml pre kvapalnú vzorku a maximálna navážka 1,5 g pre tuhú vzorku
 - autosampler plne riadený PC umožňujúci automatizovanú kalibráciu
 - automatizovaný systém čistenia pre dosiahnutie požadovanej absorpcie
 - nerezové lodičky pre autosampler minimálne 40 ks

Datastanica

- softvér pre zber a vyhodnocovanie údajov
- riadiaci počítač
- tlačiareň

3.7.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Plne automatizovaný analyzátor pre stanovenie Hg v kvapalných a tuhých vzorkách bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metódy stanovenia prvkov v povrchových vodách na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

Optimalizovali sa teplotné programy na stanovenie pevných matric (biota-ryby, sedimenty, kaly). Vyvíjal sa vhodný čistiaci postup pre skontaminované lodičky (v procese merania obsahujú naváženú vzorku). Sledovala sa výťažnosť pre dostupné certifikované referenčné materiály pevných matric a taktiež vplyv rôznych návažkov pevných matric na stanovenie výslednej koncentrácie. Úspešne sme sa zúčastnili dvoch zahraničných medzinárodných skúšok spôsobilosti (spoločnosť LGC Standards, UK) pre maticu ryba (Meat & Fish (QMAS), vzorka PT-MT-742) s dosiahnutým z-skóre 1,22 a pre maticu kal (Water Chemistry (AQUACHECK), vzorka PT-AQ-13:Sewage Sludge Inorganics) s výborným dosiahnutým z-skóre s hodnotou 0,59. Aktuálne sa začína so samotným procesom verifikácie a výpočtom neistoty merania na základe dosiahnutých výsledkov vo verifikácii.

3.8 LABORATÓRNY MULTIPARAMETROVÝ PRÍSTROJ TROJKANÁLOVÝ SO SONDAMI: PH, VODIVOSŤ, KYSLÍK - OPTICKÝ PRINCÍP, ISE - FLUORIDY

Laboratórny multiparametrový prístroj trojkanálový spĺňajúci požiadavky na GLP. Prístroj obsahuje inteligentné digitálne senzory vhodné na meranie pH, elektrolytickej vodivosti, rozpusteného kyslíka na základe optického princípu a fluoridov.

inoLab® Multi 9630 IDS/inoLab® Multi 9630 IDS/WTW

- Výrobca, typ: WTW, inoLab® Multi 9630 IDS

3.8.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- laboratórny viacparametrový prístroj s možnosťou súčasného pripojenia až 3 senzorov
- digitálna identifikácia senzorov
- farebný grafický displej
- splňajúci požiadavky na GLP
- rozhranie: USB
- inteligentné digitálne senzory na meranie min. pH , vodivosti, rozpusteného kyslíka (FDO) a fluoridov

3.8.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Laboratórne multiparametrové trojkanálové prístroje boli nainštalované v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie laboratórnych multiparametrových trojkanálových prístrojov na stanovenie pH, elektrolytickej vodivosti, rozpusteného kyslíka a fluoridov na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Zariadenia sa využívajú na stanovenie pH, elektrolytickej vodivosti, rozpusteného kyslíka pri odberoch vzoriek vôd a sú v rámci zabezpečenia kvality QA/QC pravidelne servisované a kontrolované v laboratóriách oddelenia fyzikálnochemickej, anorganickej a rádiochemickej analýzy.

3.9 ZOSTAVA NA STANOVENIE CHSK (COD) S MANUÁLNOU TITRÁCIOU S MAGNETICKÝM MIEŠANÍM

Zostava na stanovenie CHSK (COD) s manuálnou titráciou s magnetickým miešaním, mikroprocesorom kontrolovaný regulátor čas/teplota, konfigurácia umožňujúca simultánne stanovenie 12 vzoriek.

COD Digestors and Complete COD Workstations

- Výrobca, typ

3.9.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- konfigurácia umožňujúca simultánne stanovenie 12 vzoriek
- manuálne dávkovanie a titrácia s magnetickým miešaním
- mikroprocesorom kontrolovaný regulátor času a teploty
- ohrevný blok
- vzduchový chladič

3.9.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Zostava na stanovenie CHSK (COD) s manuálnou titráciou s magnetickým miešaním bola nainštalovaná v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie prístroja na stanovenie CHSK (COD) na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. K prístroju neboli dodané slovenské manuály (len v nemeckom jazyku), preto niektoré problémy nie je možné akútne a vhodne riešiť. Do toho času sa nám nepodarilo dosiahnuť požadovanú presnosť a správnosť stanovenia $CHSK_{Cr}$ na uvedenom prístroji. Hlavným problémom zariadenia je zlá manipulácia so zariadením pri príprave a spracovaní vzoriek, nehomogénne zahrievanie vzorky pri vare, rozvrstvovanie vzorky počas oxidácie organických látok vo vzorke. Pri kontrole kvality stanovenia $CHSK_{Cr}$ pomocou referenčných materiálov nebola dosiahnutá požadovaná presnosť a správnosť stanovenia, ktorá je bežne dosahovaná pri klasickom manuálnom prevedení tejto metódy. Z tohto porovnania vyplýva nespoľahlivosť uvedeného zariadenia, preto je nutné dané problémy konzultovať s dodávateľom zariadenia.

3.10 KVAPALINOVÝ SCINTILAČNÝ SPEKTROMETER

Zariadenie s automatickým meničom pre meranie veľmi nízkej objemovej aktivity trícia v kvapalinách. V prístroji sú zabudované zhášacie krivky pre 3H, 14C a obsahuje menič pre min. 100 vzoriek, s datastanicou a softvérom.

Low Activity Liquid Scintillation Analyzer

- Výrobca, typ: Quantulus GCT 6220 / Perkin Elmer

3.10.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- zariadenie pre meranie veľmi nízkej objemovej aktivity trícia v kvapalinách s automatickým meničom
- redukcia pozadia minimálne 90%
- detektor je aktívne clonený bizmut oxidom germánia pre dosiahnutie ultra nízkej úrovne pozadia
- Figur of Merit (E2V2/B) pre H-3 > 40000, pre E2/B > 850
- minimálny počet rozlíšených kanálov 4000
- korekcia chemoluminiscencie a farebného zhášania
- monitorovanie heterogenity vzoriek
- prepočítavanie nameraných výsledkov pre rôzne energetické okná bez nutnosti opätovného merania vzorky
- zabudované zhášacie krivky minimálne pre 3H, 14C
- kapacita meniča vzoriek minimálne 408 ampuliek s objemom 20ml

3.10.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Zariadenie s automatickým meničom pre meranie veľmi nízkej objemovej aktivity trícia v kvapalinách bolo nainštalované v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Toho času prebieha zavedenie prístroja na meranie veľmi nízkej objemovej aktivity trícia v kvapalinách na legislatívou požadovanej koncentračnej úrovni s požadovanými kritériami presnosti a správnosti pomocou certifikovaných referenčných materiálov. Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

V priebehu roka 2018 bol Nízkopozadový kvapalinový scintilačný spektrometer Quantulus GCT 6220 overený Slovenským metrologickým ústavom. Na prístroji Quantulus GCT 6220 sú stanovované elektrolyticky obohatené vzorky. Na tento účel bol vypracovaný štandardný operačný postup a celá metodika bola verifikovaná. Prístroj Quantulus GCT 6220

sa okrem merania trícia po elektrolytickom zakoncentrovaní používa aj na meranie vzoriek trícia bez elektrolytického zakoncentrovania.

3.11 STEREOLUPY

3.11.1 STEREOLUPY S LED OSVETLENÍM A KAMEROU

Stereo mikroskop so zväčšením 7x-100x s vrchným kruhovým LED osvetlením a farebnou digitálnou kamerou.

Stereomikroskop

- Výrobca, typ: Carl Zeiss, Stemi 508 s apochromatickou optikou na kompaktnom statíve

3.11.1.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- stereomikroskop s apochromatickou optikou na kompaktnom statíve
- základné zväčšenie v rozsahu 7x - 50x
- binokulárny fototubus pre pripojenie digitálnej kamery s pomerom delenia optickej dráhy 100/100
- okuliare 10x zväčšujúce so šírkou zorného poľa min. 23mm
- vrchné LED kruhové segmentové osvetlenie s voľbou segmentov a ovládaním intenzity
- farebná digitálna kamera s rozlíšením min. 5Mpix pripojiteľná cez rozhranie USB 3.0 alebo rýchlejšie
- základný softvér pre získavanie, spracovanie a archiváciu obrazu
- predšádka pre zmenu celkového zväčšenia v rozsahu 14x - 100x

3.11.1.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva stereo mikroskopy boli nainštalované v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení a stereo mikroskopy sú využívané pri analýze vzoriek.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Prístroj sa využíva na analýzy biologických vzoriek v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.

3.11.2 STEREOLUPY S OSVETLENÍM S LABUTÍMI KRKMÍ

Stereo mikroskopy so zväčšením 7x-100x s dvojbodovým flexibilným osvetlením typu husacie krky a výstupom na kameru.

Stereomikroskop s flexibilným osvetlením

- Carl Zeiss, Stemi 508 s apochromatickou optikou, dvojbodovým flexibilným osvetlením typu husacie krky s ovládaním intezity na kompaktnom statíve

3.11.2.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- Stereomikroskop s apochromatickou optikou na kompaktnom statíve
- Základné zväčšenie v rozsahu 6,3x - 50x

- Binokulárny fototubus pre pripojenie digitálnej kamery s pomerom delenia optickej dráhy 100/100
- Okuláre 10x zväčšujúce so šírkou zorného poľa min. 23mm
- Dvojbodové flexibilné osvetlenie typu husacie krky s fokusátormi a ovládaním intenzity

3.11.2.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva stereo mikroskopy boli nainštalované v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení a stereo mikroskopy sú využívané pri analýze vzoriek.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Prístroj sa využíva na analýzy biologických vzoriek v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.

3.12 MIKROSKOPY

3.12.1 MIKROSKOPY SO SVETLÝM A TMAVÝM POĽOM, NOMARSKÝM KONTRASTOM A DIGITÁLNOU KAMEROU

Priame biologické mikroskopy s motorizovaným pohybom v osi Z, farebným dotykovým TFT displejom pre ovládanie mikroskopu, 100W halogénovým osvetlením so sadou objektívov 10x, 20x, 40x a 100x pre pozorovacie metódy v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli, DIC a fázovom kontraste vrátane digitálnej kamery, softvéru pre ovládanie mikroskopu a kamery a softvérových vyhodnocovacích modulov.

AxioImager M2

- Výrobca, typ: Carl Zeiss, AxioImager M2 H, D, Ph, DIC

3.12.1.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- priamy biologický mikroskop pre pozorovanie v prechádzajúcom svetle s motorizovaným pohybom v osi Z s krokom max. 25 nm
- veľký dotykový TFT displej pre zobrazenie aktuálnych nastavení mikroskopu a ovládanie všetkých motorizovaných častí vrátane osvetlenia
- motorizovaná revolverová hlava na min. 6 objektívov
- objektívy typu Plan-Fluorit 10x Ph1, 20x Ph1, 40x Ph2 a Plan-Apochromat 100x Oil
- kódovaný manuálny držiak filtrov, pozorovacích metód min.6 pozičný
- pozorovacie metódy v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli a DIC pre všetky objektívy a fázovom kontraste pre vybrané objektívy
- ergonomický binokulárny fototubus 100:0/0:100
- okuláre 10x zväčšujúce so zorným poľom min. 23mm
- pracovný stolík s XY posuvom, ovládaním na pravej strane a držiakom vzorky na podložné sklíčka a Petriho misky
- motorizovaný kondenzor s modulmi pre H D Ph DIC
- regulovateľné výkonné 100W HAL osvetlenie pre TL
- farebná digitálna kamera s rozlíšením min. 3Mpix s Peltierovým chladením a pripojením cez USB 3.0 alebo rýchlejšie
- softvér pre ovládanie mikroskopu a kamery s modulmi pre Meranie, Snímanie obrazov vo viac kanálovej fluorescencii a Skladanie obrazov v osi Z s 3D rekonštrukciou

3.12.1.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Priamy biologický mikroskop bol nainštalovaný v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení a priamy biologický mikroskop je využívaný pri analýze vzoriek.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Prístroj sa využíva na analýzy biologických vzoriek v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.

3.12.2 MIKROSKOPY SO SVETLÝM A TMAVÝM POĽOM, FLUORESCENCIOU, FÁZOVÝM KONTRASTOM A DIGITÁLNOU KAMEROU

Priame biologické mikroskopy s epi-fluorescenciou pre pozorovacie metódy v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli, DIC a fázovom kontraste so sadou objektívov 10x, 20x, 40x a 100x vrátane digitálnej kamery, softvéru pre ovládanie mikroskopu a kamery a softvérových vyhodnocovacích modulov.

Axiomager D2

- Výrobca, typ: Carl Zeiss, Axiomager D2 H, D, Ph1, DIC, HXP 120V epi-fluorescence

3.12.2.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- priamy biologický mikroskop pre pozorovanie v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli, fázovom kontraste a DIC a v odrazenom svetle v epi-fluorescencii
- kódovaná revolverová hlava na min. 6 objektívov
- sada objektívov so zvýšeným kontrastom ECPlanNeofluar 10x Ph1, 20x Ph2 a 100x, LD Plan- Aplanachromat 40x/0,6 Corr Ph1 Ph2 s dlhou pracovnou vzdialenosťou. WD=2,9 mm at cover glass 0,75.
- kódovaný manuálny držiak filtrov, pozorovacích metód min. 6 pozičný
- pozorovacie metódy v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli a DIC pre všetky objektívy, fázovom kontraste pre vybrané objektívy a v odrazenom svetle v epi-fluorescencii
- ergonomický binokulárny fototubus 100:0/0:100
- okuliare 10x zväčšujúce so zorným poľom min. 23mm
- pracovný stolík s XY posuvom, ovládaním na pravej strane a držiakom vzorky na podložné sklíčka a Petriho misky
- kondenzor s modulmi pre H D Ph DIC
- regulovateľné výkonné 100W HAL osvetlenie pre TL s funkciou Light manager
- vysokovýkonný zdroj fluorescence typu Metal-Halide min. 120W s vysokou životnosťou viac ako 2000h s motorizovanou clonou a reguláciou intenzity
- sada fluorescenčných filtrov pre DAPI, Rhodamin, GFP
- monochromatická digitálna kamera s rozlíšením 3Mpix s peltierovým chladením
- ovládací softvér ZEN 2 Pro s modulmi pre interaktívne meranie a multikanálovú fluorescence

3.12.2.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva priame biologické mikroskopy s epi-fluorescenciou boli nainštalované v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL

boli na prácu s prístrojmi zaškolení a priame biologické mikroskopy s epi-fluorescenciou sú využívané pri analýze vzoriek.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Prístroj sa využíva na analýzy biologických vzoriek v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.

3.12.3 MIKROSKOPY PRIMO STAR S KUFRÍKOM

Prenosné biologické mikroskopy pre pozorovacie metódy v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli, so sadou objektívov 10x, 20x, 40x a 100x, vrátane digitálnej kamery.

Primo Star

- Výrobca, typ: Carl Zeiss

3.12.3.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- Prenosný biologický mikroskop pre pozorovanie v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli
- kódovaná revolverová hlava na min. 4 objektívy
- sada 4 objektívov Primo Plan Apochromat 10x/0,25 Ph1; 20x/0,4 Ph2; 40x/0,65 Ph2 a 100x/1,25 Oil.
- pozorovacie metódy v prechádzajúcom svetle vo svetlom/tmavom poli
- ergonomický binokulárny fototubus WF 10X/20
- okuliare 10x zväčšujúce so zorným poľom min. 23mm
- pracovný stolík s XY posuvom, ovládaním na pravej strane a držiakom vzorky na podložné sklíčka a Petriho misky
- digitálna kamera AxioCam Elc 5s

3.12.3.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva prenosné biologické mikroskopy sú uložené v ochrannom kufríku. Príslušným servisným technikom boli uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Využívané sú pri analýzach vzoriek fytoplanktónu, biosestónu a vodných makrofytov priamo v teréne počas prieskumných a terénnych prác v rámci odberov vzoriek na stanovenie objemovej biomasy fytoplanktónu.

3.13 ANALYZÁTOR PRE CIELENÚ AJ NECIELENÚ IDENTIFIKÁCIU ORGANICKÝCH POLUTANTOV ANALYZOVATEĽNÝCH V KVAPALNEJ FÁZE S DATABÁZOU POLUTANTOV

Analyzátor pre cielenú aj necielenú identifikáciu organických polutantov s chromatografickou separáciou v kvapalnej fáze s QTOF detektorom, binárnou pumpou do min. 1300 bar, autosamplerom, kolónovým termostatom, DAD detektorom s min. 1000 diódami, spektrálny rozsah min. 190 – 600 nm, frekvencia zberu dát min. 240 Hz, Q-TOF MS so zberom dát min. 50 spektier/sek pri rozlíšení min. 40000 FWHM, chyba merania hmoty do 0,8 ppm pre MS a do 2 ppm pre MS/MS režim, rozlíšenie viac ako 45000 FWHM pre m/z2722, pomer S/N pre 1 pg rezerpínu 500:1 pre MS a 1500:1 pre MS/MS režim, s databázou obsahujúcou informáciu o presných MS hmotách zahrňujúcou min. 1600 zlúčenín a knižnica MS/MS spektier s presnými hmotami pre min. 700 zlúčenín pokrývajúcich pesticídy a polutanty, multimódový iónový zdroj pre simultánnu ESI a APCI ionizáciou.

Softvér pre štatistické porovnávanie vzoriek a serií vzoriek. Inštalácia, podpora pri zavádzaní metód. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 6545 Q-TOF LC/MS System, 1290 Infinity II Liquid Chromatograph

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., Agilent 6545 Q-TOF LC/MS System, 1290 Infinity II Liquid Chromatograph

3.13.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- analyzátor pracujúci s databázou pesticídov s presnými hmotami pre min. 1600 zlúčenín a MS/MS spektrami s vysokým rozlíšením pre min. 700 zlúčenín
- analyzátor s analytickými metódami a príslušnými RRLC a UHPLC kolónami
- detektor: vysokorozlišovací preletový analyzátor s možnosťou MS/MS
- rýchlosť zberu dát min. 50 spektier/sek pri rozlíšení min. 40000 FWHM
- chyba merania hmoty pre MS do 0,8 ppm
- chyba merania hmoty pre MS/MS a do 2 ppm
- rozlíšenie viac ako 45000 FWHM pre m/z približne 2700 viac ako 45000 FWHM
- citlivosť vyjadrená ako pomer S/N pre 1 pg rezerpínu min. 500:1 pre MS a min. 1500:1 pre MS/MS režim.
- iónový zdroj pre simultánnu ESI a APCI ionizáciu
- separačný systém:
 - kvartérna pumpa s pracovným tlakom až do 1300 bar
 - prietok do min. 5 ml/min.
 - podpora emuláciu iných separačných systémov
- Automatický dávkovač vzoriek:
 - Objem nástreku vzorky: v rozsahu minimálne 0,1 – 20 µl
 - Pracovný tlak až do 1300 bar
 - Krížová kontaminácia vzoriek: nie viac ako 0,003 %
 - Dávkovací cyklus: nie viac ako 10 sekúnd
 - Možnosť používať 2 ml vialky a mikrotitračné doštičky
 - Kapacita vzoriek: min. 200 vialiek
- Termostat kolón:
 - Rozsah teplôt: od 4°C do 110°C.
 - Stabilita nastavenej teploty: max. ± 0,05°C
 - Nezávislá kontrola teploty pre 2 zóny
 - Ventil pre výber medzi 2 kolónami
 - Kapacita: až 6 kolón s dĺžkou do 100 mm aj s predkolónami
- Detektor s diódovým poľom:
 - Počet diód v poli min. 1000
 - Rýchlosť zberu dát: až do 240 Hz
 - Rozsah vlnových dĺžok minimálne v rozsahu 190 – 640 nm
 - Šírka štrbiny: programovateľná 1, 2, 4 a 8 nm
 - Šum s celou 60 mm menší než ± 0,6 × 10⁻⁶ AU/cm
 - Tlaková odolnosť cely krátkodobá až do 150 bar
- Datastanica:
 - datastanica so softvérom pre ovládanie celého systému, zber údajov ich vyhodnocovanie a reportovanie.
 - softvér pre štatistické porovnávanie vzoriek a serií vzoriek

3.13.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva analyzátory pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov s chromatografickou separáciou v kvapalnej fáze s QTOF detektorom boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie analyzátorov pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov s chromatografickou separáciou v kvapalnej fáze s QTOF detektorom do laboratórnej praxe.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Na novom prístroji Agilent 6470 Triple Quad LC/MS metódou priameho nástreku s následnou LC-MS/MS analýzou toho času prebieha vývoj a validácia metódy stanovenia haloctových kyselín. Rovnako na tomto prístroji prebieha vývoj metódy stanovenia pesticídov.

Analyzátor pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov s chromatografickou separáciou v kvapalnej fáze s QTOF detektorom bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Vyvinuli sme metódu na necieleňú identifikáciu organických polutantov s chromatografickou separáciou v kvapalnej fáze s Q-TOF.

Na prístroji bola zavedená metóda pre kvalitatívnu analýzu – skríning organických látok priamym nástrekom kvapalných vzoriek (voda), ako aj iných matric po predchádzajúcej úprave vzorky (sediment, voda po SPE). Optimalizovalo sa zloženie mobilnej fázy, výber analytickej kolóny, podmienky ionizácie, ako aj ďalšie parametre súvisiace so zaznamenávaním prístrojových dát. Tieto parametre sú zosumarizované v tabuľke 3.13.1.

Tabuľka 3.13.1: Meracie parametre pre skríning organických znečisťujúcich látok na Agilent Q-TOF 6545

	pozitívna ionizácia	negatívna ionizácia
chromatografická kolóna	guard column EC C18 3x5mm, 2.7µm + ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHT 2.1x100mm, 1.8µm LC column	guard column EC C18 3x5mm, 2.7µm + ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHT 2.1x100mm, 1.8µm LC column
rozmery kolóny [dĺžka v mm; I.D. mm; veľkosť častíc µm]	100; 2.1; 1.8	100; 2.1; 1.8
objem nástreku	5	5
teplota kolóny [°C]	40	40
zloženie mobilnej fázy	A: 2 mM octan amónny ; B : metanol	A: 2 mM octan amónny ; B : metanol
zloženie rozpúšťadla pri nástreku	metanol:voda 70:30	metanol:voda 70:30
program gradientu mobilnej fázy	T0min : 95/5, T18min : 5/95, T21min : 5/95, T22min : 95/5, T25min : 95/5	T0min : 95/5, T18min : 5/95, T21min : 5/95, T22min : 95/5, T25min : 95/5
prietok mobilnej fázy	0.300 mL/min	0.300 mL/min
skenovací rozsah [m/z]	50-1000	50-1000
rozlíšenie MS detektora m/z	9800@m/z118; 13700@m/z922	9600@m/z113; 12700@m/z1034
správnosť m/z „full scan“ (MS) v mDa	2	2
správnosť m/z MS/MS v mDa	2	2
úroveň elektronického šumu	100	250
typ ionizácie	ESI (Agilent Jet Stream)	ESI (Agilent Jet Stream)
fragmentačný mechanizmus	CID	CID
kolízna energia	DIA: 20 and 40 eV, DDA: 20 eV	DIA: 20 and 40 eV, DDA: 20 eV
m/z referenčných iónov	121.050873, 922.009798	112.985587, 980.016375

Aby sa zabezpečil dostatok údajov pre vyhodnotenie kvalitatívnych výsledkov používajú sa v súčasnosti štyri rôzne komplementárne meracie módy: DDA (ESI+/-) a DIA (ESI+/-). DDA („data dependent analysis“) nazývaný aj AutoMS², pretože prístrojový softvér vyberá hmotnostné prechody automaticky na základe prichádzajúcich dát (pre pozitívnu aj negatívnu ionizáciu) a DIA („data independent analysis“) nazývaný „All-ions“, pretože sa ióny v priebehu analýzy nefiltrujú, ale prechádzajú všetky iónovou optikou až do detektora (taktiež pre pozitívnu aj negatívnu ionizáciu). Zaznamenané údaje sa spracovávajú ďalej s pomocou softvéru výrobcu (MassHunter, Qualitative Analysis), ktorý paralelne umožňuje aj vyhľadávanie zlúčenín na základe vopred zvolených parametrov metódy v databáze zlúčenín, príp. aj v knižnici hmotnostných spektier. V súčasnosti sú k dispozícii knižnice pre znečisťujúce látky relevantné vo vodách, humánne aj veterinárne liečivá, komponenty plastov a pesticídy. Výsledky, ktoré softvér poskytuje v tabuľkovej forme sú triedené podľa pravdepodobnosti správnosti priradenia na základe vopred vybraných parametrov vyhodnocovacej metódy.

Vyššie opísaná skriningová metóda kvalitatívnej analýzy bola úspešne aplikovaná pri rozboroch pre účely monitorovania kvality vôd na Slovensku, ako aj na vzorkách zákazníkov. V súčasnosti sa NRL s touto metódou zúčastňuje medzilaboratórnej porovnávacej štúdie organizovanej ICPDR v spolupráci so sieťou laboratórií NORMAN, na vzorkách odobratých na Dunaji v rámci medzinárodnej výskumnej expedície „Joint Danube Survey 4“. Vývoj efektívnej metódy na kvantitatívne stanovenie znečisťujúcich látok, ktoré boli identifikované v predchádzajúcich skriningoch je v pláne do budúceho obdobia.

3.14 SYSTÉM NA KVANTITATÍVNU ANALÝZU POLUTANTOV PRACUJÚCI S TMRM DATABÁZOU

Pracujúci na báze vysoko citlivých MS/MS meraní, kvartérna pumpa do min. 1300 bar, autosampler, kolónový termostat, DAD detektor s rozsahom min. 190 - 640 nm, min. 1000 diód v poli rýchlosť zberu dát min. 240 Hz, s trojitým kvadrupólom podporujúcim dynamické MRM a so schopnosťou spúšťať doplnkové tMRM podľa výskytu signálu pre iné definované MRM pre potvrdenie identity látok, prístrojová medza detekcie menej ako 15 fg pre 20 fg rezerpínu a chlórarnfenikolu dávkaných na kolónu, s aplikačným kitom pre analýzu pesticídov a polutantov s databázou MRM prechodov min. 700 látok a 200 tMRM MS/MS spektier. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS, LC/MS TripleQuad Pesticide tMRM DB Application Kit, 1290 Infinity II Liquid Chromatograph

- Výrobca, typ: Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS, LC/MS TripleQuad Pesticide tMRM DB Application Kit, 1290 Infinity II Liquid Chromatograph

3.14.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- systém obsahuje testovanú analytickú metódu so separačnými kolónami pre RRLC aj UHPLC, databázu min. 700 pesticídov s MRM prechodmi pre každú látku s definovanými kolíznymi energiami a napätiami fragmentora
- detektor schopný merať tMRM prechody pre získanie hmotnostných spektier pre ich porovnanie s dodanou knižnicou tMRM spektier
- prístrojová medza detekcie detektora: menej ako 15 fg pre 20 fg rezerpínu v pozitívnom režime a chlórarnfenikolu v negatívnom režime dávkaného na kolónu
- separačný systém:

- kvartérna pumpa s pracovným tlakom až do 1300 bar.
- prietok do min. 5 ml/min.
- podpora emulácie iných separačných systémov.
- automatický dávkovač vzoriek:
- objem nástreku vzorky: v rozsahu minimálne 0,1 – 20 μ l.
- pracovný tlak až do 1300 bar
- krížová kontaminácia vzoriek: nie viac ako 0,003 %.
- dávkovací cyklus: nie viac ako 10 sekúnd.
- možnosť používať 2 ml vialky a mikrotitračné doštičky.
- kapacita vzoriek: min. 200 vialiek.
- termostat kolón:
 - rozsah teplôt: od 4°C do 110°C.
 - stabilita nastavenej teploty: max. \pm 0,05°C.
 - stabilita nastavenej teploty: max. \pm 0,05°C.
 - Nezávislá kontrola teploty pre 2 zóny.
 - Ventil pre výber medzi 2 kolónami.
 - kapacita: až 6 kolón s dĺžkou do 100 mm aj s predkolónami.
- detektor s diódovým poľom:
 - počet diód v poli min. 1000.
 - rýchlosť zberu dát: až do 240 Hz.
 - rozsah vlnových dĺžok minimálne v rozsahu 190 – 640 nm.
 - šírka štrbiny: programovateľná od 1 - 8 nm.
 - šum s celou 60 mm menší než \pm $0,6 \times 10^{-6}$ AU/cm.
 - tlaková odolnosť cely krátkodobá až do 150 bar.

Datastanica:

- Datastanica so softvérom pre ovládanie celého systému, zber údajov ich vyhodnocovanie a reportovanie

3.14.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva systémy na kvantitatívnu analýzu polutantov pracujúci s tmmr databázou boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie systémov na kvantitatívnu analýzu polutantov pracujúcich s tmmr databázou do laboratórnej praxe.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. V súčasnosti prebieha vývoj metódy necieleného skríningu polárnych látok vo vzorkách vôd a extraktov z vôd s použitím prístroja LC-QTOF.

Dva systémy na kvantitatívnu analýzu polutantov pracujúce s tMRRM databázou boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Na prístroji Agilent 6470 Triple Quad LC/MS metódou priameho nástreku s následnou LC-MS/MS analýzou prebehla validácia metódy stanovenia haloctových kyselín.

Požiadavky a vyhodnotenie validácie stanovenia haloctových kyselín

Bola vykonaná validácia stanovenia **haloctových kyselín** (HAAs) v pitných vodách metódou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s hmotnostnespektrometrickou detekciou podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VALIDÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód).

Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť, presnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania (U).

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava validácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláske Ministerstva zdravotníctva SR č. 247/2017 Z. z. z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“ časť B „Fyzikálne a chemické ukazovatele“, odsek c *Ukazovatele, vyšetrované pri dezinfekcii a chemickej úprave pitnej vody* je uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 60,0 µg/l. Limitná hodnota predstavuje súčet koncentrácií všetkých haloctových kyselín stanovených vo vzorke, pričom zo skupiny haloctových kyselín sa stanovujú: kyselina chlórctová (MCAA), kyselina dichlórctová (DCAA), kyselina trichlórctová (TCAA), kyselina brómctová (MBAA) a kyselina dibrómctová (DBAA).

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VALIDÁCIE:

Pre maticu pitná voda, metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Požiadavky pre pitnú vodu určenú na ľudskú spotrebu sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity“ časť B „Fyzikálne a chemické ukazovatele“ je pre sumu piatich haloctových kyselín uvedená najvyššia medzná hodnota (NMH) 60,0 µg/l. Požadovaný LOQ, vyjadrený ako 30 % z NMH bol pre súčet koncentrácií piatich stanovených HAAs 20,0 µg/l, z čoho pre jednotlivú kyselinu haloctovú vyplýva požiadavka 4,0 µg/l. Dosažené LOQ pre sledované HAAs vyhovujú tejto požiadavke. Detekčný limit (LOD) vyjadrený ako 1/3 z LOQ má byť 1,3 µg/l pre jednotlivé sledované HAAs, pričom vyvinutou metódou aj tento vyhovuje stanoveným požiadavkám. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľkách č. 3.14.1 až 3.14.5. Zhodnosť v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (3,0 – 10,4)% a medzi sériami s_b v intervale (3,6 – 12,0)%.

Tabuľka 3.14.1: Záverečné výsledky validácie stanovenia chlórctovej kyseliny (MCAA)

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE MCAA			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PiV)	1,3 µg/l	0,5 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PiV)	4,0 µg/l	1,5 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ- ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	12 %	(3,6 – 8,2) %	vyhovuje
		s_b rel	20 %	(3,6 – 10) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výtlačnosť (PiV)	(80 – 120) %	(95 - 108) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PiV)	± 20 %	5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(4 – 50) µg/l	(2 – 50) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 21 %	vyhovuje	

Hodnoty nepresiahli požadovaný limit 12 % v rámci série, resp. 20 % medzi sériami. Pravdivosť vyjadrená ako výťažnosť pre syntetické vzorky s tromi rôznymi prídavkami sledovaných haloctových kyselín (1,0 µg/l; 5,0 µg/l a 10 µg/l) sa pohybovala v intervale (95 – 118) % a vyhovuje požadovanému intervalu (80 – 120) %. Kalibračný rozsah metódy vyhovuje najnižšej požiadavke LOQ z legislatívy. Zo získaných údajov bola podľa NRL/VŠ-ŠOP/7 (Neistoty výsledkov meraní) vypočítaná rozšírená neistota merania U . Pre sledované koncentračné úrovne je vypočítaná rozšírená neistota menšia ako 30 %. Dosiahnuté výsledky sú v súlade s definovanými požiadavkami.

Na prístroji Agilent 6470 Triple Quad LC/MS sa uskutočňuje aj vývoj metódy stanovenia relevantných pesticídov v podzemných a povrchových vodách, ktorá by súčasne spĺňala požiadavky platnej legislatívy pre jednotlivé typy matric a zároveň zjednotila niekoľko doteraz používaných metód.

Tabuľka 3.14.2: Záverečné výsledky validácie stanovenia dichlóroctovej kyseliny (DCAA)

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE DCAA			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PiV)	1,3 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PiV)	4,0 µg/l	1,0 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	12 %	(3,0 – 5,0) %	vyhovuje
		s_b rel	20 %	(4,3 – 12,0) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (PiV)	(80 – 120) %	(95 - 116) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PiV)	± 20 %	5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(4 – 50) µg/l	(2 – 50) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 25 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.14.3: Záverečné výsledky validácie stanovenia trichlóroctovej kyseliny (TCAA)

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE TCAA			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PiV)	1,3 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PiV)	4,0 µg/l	1,0 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	12 %	(3,0 – 5,2) %	vyhovuje
		s_b rel	20 %	(4,0 – 9,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výťažnosť (PiV)	(80 – 120) %	(94 - 117) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PiV)	± 20 %	8 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(4 – 50) µg/l	(2 – 50) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 26 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.14.4: Závěrečné výsledky validácie stanovenia brómoctovej kyseliny (MBAA)

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE MBAA			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PiV)	1,3 µg/l	0,35 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PiV)	4,0 µg/l	1,1 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	12 %	(3,0 – 7,4) %	vyhovuje
		s _b rel	20 %	(4,7 – 8,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výtlačnosť (PiV)	(80 – 120) %	(95 - 118) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PiV)	± 20 %	5 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(4 – 50) µg/l	(2 – 50) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 19 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.14.5: Závěrečné výsledky validácie stanovenia dibrómoctovej kyseliny (DBAA)

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE DBAA			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD (PiV)	1,3 µg/l	0,3 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ (PiV)	4,0 µg/l	1,0 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	12 %	(3,0 – 10,4) %	vyhovuje
		s _b rel	20 %	(5,4 – 10,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Výtlačnosť (PiV)	(80 – 120) %	(97 - 114) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) (PiV)	± 20 %	6 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(4 – 50) µg/l	(2 – 50) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 30 %	± 26 %	vyhovuje	

3.15 AUTOMATIZOVANÝ SYSTÉM SPE EXTRAKCIE

Systém pre SPE predkoncentráciu, s možnosťou automatickej voľby z min. 6 SPE kolóniek, kvartérnou pumpou, autosamplerom, dávkovanie až 5 ml vzorky na SPE kolónku, zberač frakcií, schopné samostatnej práce ale aj on-line pripojiteľné k LC-QTOF a LC-QQQ, riadené softvéromi spektrometrov. Súčasťou zariadenia musí byť inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 1260 Infinity LC

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., 1260 Infinity LC

3.15.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- automatický systém pre extrakciu tuhú fázou (SPE)
- autosampler na 100 vzoriek
- objem vzoriek: 2 ml
- objem dávkovanej vzorky na SPE kolónku nastaviteľný min. v rozmedzí 10 – 1800 µl
- kondicionovanie SPE kolónky min. 3 rozpúšťadlami
- výber z min. 6 SPE kolóniek pomocou ventilu
- pumpa s kvartérnym gradientom a max. prac. tlakom až 600 bar

- prietok systémom nastaviteľný min. v rozsahu 0,001 – 10 ml/min.
- možnosť použiť on-line SPE systém aj ako samostatný HPLC s dávkovaním vzoriek na analytickú kolónu vyradením SPE časti ventilom
- datastanica so softvérom pre ovládanie SPE systému

3.15.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva systémy pre SPE prekoncentráciu boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení.

Zariadenia bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Jeden z dvoch systémov sa zvolil ako systém na predúpravu extraktov pomocou preparatívnej chromatografie s frakčným kolektorm. Jeden automatický dávkovač je súčasťou zariadenia uvedeného v kap. 3.14. Na tento musel byť doinštalovaný termostat kolón, aby sa dali plne využiť jeho možnosti.

3.16 ANALYZÁTOR PRE CIELENÚ AJ NECIELENÚ IDENTIFIKÁCIU ORGANICKÝCH POLUTANTOV ANALYZOVATEĽNÝCH V PLYNNEJ FÁZE

Analyzátor pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov so separáciou v plynnej fáze s možnosťou preplachu separačnej kolóny obrátením prietoku a detekciou vysokorozlišovacím preletovým analyzátorom s možnosťou MS/MS s režimami ionizácie EI, NCI a PCI, iónový zdroj vyberateľný bez zavzdušnenia MS, prístrojová medza detekcie menej ak 250 fg OFN pri dávkovaní 1 pg OFN na kolónu na hladine spoľahlivosti 99 %, databáza spektier s presnými hmotami pre min. 700 pesticídov a kontaminantov so zamknutými retenčnými časmi, prácu s vysokorozlišovacím MS. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 7200B Series GC/Q-TOF System, Agilent Gas Chromatograph 7890B

- Výrobca, typ: Agilent Technologies, Inc., Agilent 7890B Series GC, 7693A Automatic Liquid Sampler, Agilent 7200B GC/Q-TOF, Agilent GC/Q-TOF Personal Compound Database and Library for Screening of Pesticides and Environmental Contaminants

3.16.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- analyzátor pracujúci s knižnicou MS spektier s presnými hmotami
- knižnica musí obsahovať min. 700 látok zo skupiny pesticídov so zamknutými retenčnými časmi
- detektor s vysoko-rozlišovacím preletovým analyzátorom s možnosťou MS/MS.
- možnosť používať EI, NCI a PCI ionizáciu
- iónový zdroj detektora musí byť vyberateľný bez zavzdušnenia vákuovej komory MS.
- prístrojová medza detekcie menej ako 250 fg OFN pri dávkovaní 1 pg na kolónu na hladine spoľahlivosti 99 %
- rozlíšenie min. 12 000 FWHM pre 1 pg OFN
- presnosť merania hmôt pre 1 pg OFN menej ako 3 ppm
- teplotne riadený iónový zdroj a kvadrupól
- separačná časť s možnosťou programovania teploty dávkovania vzorky v rozsahu -70

– 400 °C s chladením liq. CO₂

- rozsah teplôt programovania pece pre separáciu látok v plynnej fáze až do min. 400 °C
- separačná kolóna s možnosťou spätného preplachu voliteľne od jej konca alebo stredy.
- automatický dávkovač vzoriek s kapacitou min. 100 vzoriek

3.16.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Analyzátor pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov so separáciou v plynnej fáze bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Toho času prebieha zavedenie analyzátoru pre cieleňú aj necieleňú identifikáciu organických polutantov so separáciou v plynnej fáze do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Prenos metódy necieleňého skríningu nepolárnych látok vo vzorkách vôd a extraktov vôd s použitím nového GC-QTOF. NRL sa zúčastnilo v medzinárodnej porovnávajúcej skúške (PT) AQUACHECK AQ3447 a jeho účasť v sledovaných ukazovateľoch bola úspešná účasť.

3.17 SYSTÉM KVANTITATÍVNEJ ANALÝZY ORGANICKÝCH POLUTANTOV S AUTOMATIZOVANOU SBSE ÚPRAVOU VZORKY

Analyzátor pesticídov na báze plynového chromatografu s trojitým kvadrupólom, multimódový dávkovač, automatické obracanie prietoku nosného plynu voliteľne od stredy alebo konca kolóny s možnosťou výmeny kolóny bez zavzdušnenia MS, hmotnostný spektrometer s teplotne riadenou transferline, iónovým zdrojom a kvadrupólom, hexapólovou kolíznou celou so zhášaním metastabilného hélia dusíkom obohateným héliom, prístrojová medza detekcie pre OFN najviac 4 fg pri dávkovaní 10 fg OFN na kolónu na hladine spoľahlivosti 99 %, automatické čistenie iónového zdroja redukčným plynom voliteľne počas alebo po analýze, zamykanie retenčných časov presným riadením tlaku pre analýzy pri konštantnom prietoku aj tlaku. Automatický dávkovač pre stri-bar sorptive extraction. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 7000C Quadrupole MS/MS EI System, Gas Chromatograph 7890B, Gerstel Twister Solution

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., Gerstel GmbH., 7890B Gas Chromatograph, Pesticide and Pollutant Analyzer, 7000C Quadrupole MS/MS EI System, Gerstel Twister Solution

3.17.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- analyzátor pesticídov pracujúci na báze plynovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie s trojitým kvadrupólom
- analyzátor musí disponovať databázou zlúčenín pokrývajúcich oblasť pesticídov s obsahom min. 1000 látok a min. 8000 optimalizovaných MRM prechodov pre tvorbu cieľového zoznamu analytov
- analyzátor musí podporovať zamykanie retenčných časov pre zhodu meraných retenčných časov s retenčnými časmi publikovanými v databáze
- analyzátor musí umožňovať spätné premývanie analytickej kolóny od jej stredy
- analyzátor musí byť dodaný s analytickou metódou a základným odporúčaným spotrebným materiálom
- multimódový dávkovač chladený liq. CO₂ s rozsahom pracovných teplôt min. -70 až +

450 °C

- automatický dávkovač pre stirr-bar sorptive extraction (SBSE)
- kapacita dávkovača min. 90 trubičiek
- termodesorbér pre desorpciu SBSE priamo pripojený na injektor
- chladenie injektora a termodesorbéra pomocou Peltierovho článku
- MS detektor s teplotne riadenou transferline, iónovým zdrojom a kvadrupólom
- iónový zdroj s automatickým čistením redukčným plynom aj počas alebo po analýze
- zhášanie metastabilného hélia v kolíznej cele dusíkom dopovaným héliom
- prístrojová medza detekcie pre OFN pri dávkovaní 10 fg nie viac ako 4 fg na hladine spoľahlivosti 99 %
- datastanica so softvérom pre ovládanie analyzátoru, zber údajov ich vyhodnocovanie a reportovanie

3.17.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Systém kvantitatívnej analýzy organických polutantov s automatizovanou sbse úpravou vzorky bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Toho času prebieha zavedenie systému kvantitatívnej analýzy organických polutantov do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Na novom prístroji 7000D GC-QqQ- MS/MS prebieha vývoj metód stanovenia prioritných látok v matrici ryby. Pre túto matricu sa vyvinula metóda stanovenia organických látok stabilných v kyseline sírovej, ktoré zahŕňajú 8 organochlórovaných zlúčenín (hexachlór 1.3-butadien, pentachlórbenzén, hexachlórbenzén, izoméry hexachlórkyklohexánu, heptachlór) a 6 polybrómovaných difenyléterov (BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153 a BDE 154). Príprava vzorky využíva modifikovaný postup metódy QuEChERS s čistením extraktu disperznou mikroextrakciou kvapalina-kvapalina s nastaveným pH.

3.18 SYSTÉM CIELENEJ KVANTITATÍVNEJ ANALÝZY ORGANICKÝCH POLUTANTOV S VYSOKOU CITLIVOSŤOU

Analyzátor pesticídov na báze plynového chromatografu s trojitým kvadrupólom, multimódový dávkovač, automatický dávkovač s možnosťou sendvičového dávkovania, automatické obracanie prietoku nosného plynu voliteľne od stredu alebo konca kolóny s možnosťou výmeny kolóny bez zavzdušnenia MS, ionizácia EI, NCI, PCI, hmotnostný spektrometer s teplotne riadenou transferline, iónovým zdrojom a kvadrupólom, hexapólovou kolíznou celou so zhášaním metastabilného hélia dusíkom obohatným héliom, prístrojová medza detekcie pre OFN najviac 0,5 fg pri dávkovaní 2 fg OFN na kolónu na úrovni spoľahlivosti 99 %, zamykanie retenčných časov presným riadením tlaku pre analýzy pri konštantnom prietoku aj tlaku. Automatický dávkovač s kapacitou až 150 vzoriek. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 7890B Series GC, 7010 Quadrupole MS/MS EI+CI, 7693A Automatic Liquid Sampler

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., 7890B Series GC, 7010 Quadrupole MS/MS EI+CI, 7693A Automatic Liquid Sampler

3.18.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- plynový chromatograf s trojitým kvadrupólom
- dávkovač chladený liq. CO₂ s rozsahom pracovných teplôt min. - 70 až do + 450 °C
- možnosť používať aj v režime klasického split/splitless dávkovača s objemom lineru min. 900 µl
- premývanie chromatografickej kolóny obrátením prietoku voliteľne od jej konca alebo od stredu
- pracovná teplota pece chromatografu do min. 450°C
- zamykanie retenčných časov presným riadením tlaku pre analýzy pri konštantnom tlaku aj prietoku
- hmotnostný detektor s teplotne riadenou transferline, iónovým zdrojom a kvadrupólom
- ionizácia EI, NCI a PCI
- zhášanie metastabilného hélia v kolíznej cele dusíkom dopovaným héliom
- prístrojová medza detekcie pre OFN pri dávkovaní 2 fg nie viac ako 0,5 fg na hladine spoľahlivosti 99 %
- dávkovač s kapacitou min. 150 vzoriek vo vialkách 2 ml
- programovateľná rýchlosť dávkovania vzorky
- možnosť tzv. sedvičového dávkovania vzoriek
- diskriminácia vysokovrúcich látok ≤ 10 %
- reprodukovateľnosť plochy píkovej lepšia ako 0,3 % RSD
- maximálna rýchlosť dávkovania menej ako 100 ms
- bez potreby zarovnávaní/centrovania pre určenie správnej polohy pri dávkovaní
- datastanica so softvérom pre ovládanie analyzátoru, zber údajov ich vyhodnocovanie a reportovanie

3.18.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva analyzátory pesticídov na báze plynového chromatografu s trojitým kvadrupólom boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení.

Zariadenia bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami.

Na plynovom chromatografe 7010B GC/MS Triple Quad prebiehal vývoj metódy stanovenia dioxínov a polychlóvaných bifenylov (PCB) v rybách. V rámci zavedenia analýzy polychlóvaných p-dibenzo-dioxínov a dibenzofuránov bola uskutočnená optimalizácia chromatografickej separácie, výber vhodných MS/MS prechodov, optimalizácia ich snímania, teplota iónového zdroja, ionizačnej energie, kolíznej energie, šírky pásma izolácie prekurzorových a produktových iónov, ako aj optimalizácia nastavenia detektora. Bola zavedená metóda analýzy polychlóvaných p-dibenzo-dioxínov a dibenzofuránov v rybách podľa metódy EPA 1613 a úspešne bola uskutočnená aj verifikácia podľa požiadaviek tejto metódy. Pri analýze polychlóvaných bifenylov bola vykonaná optimalizácia separácie, ionizačnej energie, výber prekurzorových a produktových iónov, optimalizácia ich snímania. Pri analýze polybrómovaných bifenyloéterov bola vykonaná optimalizácia separácie, ionizačnej energie, výber prekurzorových a produktových iónov, optimalizácia ich snímania.

3.19 ANALYTICKÝ SYSTÉM PRE ANALÝZU KONTAMINANTOV NA PRINCÍPE PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE A HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE

Plynový chromatograf s dávkovačom s rozsah teplôt -70 až 400 °C pri chladení liq. CO₂ s možnosťou použiť linery s objemom až 900 µl pre bežné splitless dávkovanie, so spätným premývaním GC kolóny voliteľne od jej stredu alebo konca, hmotnostný spektrometer s automatickým čistením iónového zdroja redukčným plynom aj počas analýzy, teplotne riadenou transferline, iónovým zdrojom a kvadrupólom, prístrojovou medzou detekcie nie horšou ako 10 fg OFN pri dávkovaní 100 fg OFN na kolónu na hladine spoľahlivosti 99 %, datastanica softvér. Inštalácia, zaškolenie, prenos analytických metód zo starších systémov. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 7890B Series GC, Agilent 5977A Series GC/MSD System

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., 5977A Series GC/MSD System with Extractor Ion Source

3.19.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- plynový chromatograf s jednoduchým kvadrupólom
- dávkovač chladený liq. CO₂ s rozsahom pracovných teplôt min. - 70 až do + 450 °C
- možnosť používať aj v režime klasického split/splitless dávkovača s objemom linera min. 900 µl
- premývanie chromatografickej kolóny obrátením prietoku voliteľne od jej konca alebo od stredu
- pracovná teplota pece chromatografu do min. 450°C
- hmotnostný detektor s teplotne riadenou transferline, iónovým zdrojom a kvadrupólom
- ionizácia EI
- iónový zdroj s dvoma filamentami
- rozsah hmotností spektrometra min. 1,6 – 1050 m/z
- čistenie iónového zdroja redukčným plynom aj počas alebo po analýze
- prístrojová medza detekcie pre OFN nie horšia ako 10 fg OFN pri dávkovaní 100 fg OFN na kolónu na hladine spoľahlivosti 99 %
- podpora zamykania retenčných časov s kalibráciou tlaku nosného plynu pre prenos metód medzi prístrojmi
- datastanica so softvérom pre ovládanie prístroja, zber dát, ich vyhodnocovanie a reportovanie
- prenos metód z GC-MS systémov jestvujúcich v laboratóriu

3.19.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva analytické systémy pre analýzu kontaminantov na princípe plynovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie analytických systémov pre analýzu kontaminantov na princípe plynovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie do laboratórnej praxe.

Zariadenia bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Bola vyvinutá metóda stanovenia formaldehydu vo vodách na plynovom chromatografe 7890B GC s 5977B MSD (Single Quad). V najbližšom období sa

pripravuje validácia novo vyvinutej metódy. Taktiež na tomto novom prístroji bola vykonaná verifikácia metódy stanovenia chlórovaných fenolov.

3.20 AUTOMATICKÝ DÁVKOVAČ PRE ÚPRAVU VZORIEK SBSE

Automatický dávkovač na dávkovanie kvapalných vzoriek a vkladanie trubičiek s SBSE do termodesorbéra, termodesorbér a dávkovač s programovanou teplotou odparovania.

Gerstel Twister Solution

- Výrobca, typ: Gerstel GmbH, GERSTEL Twister Solution for Agilent GC 7890

3.20.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- automatické vkladanie trubičiek s SBSE miešadielkami do termodesopčnej jednotky
- možnosť dávkovať kvapalné vzorky
- kapacita na kvapalné vzorky 98 vzoriek
- kapacita na SBSE miešadielka min. 90 trubičiek
- rýchlosť dávkovania kvapalných vzoriek nastaviteľná min, v rozsahu: 0,05 – 500 $\mu\text{L/s}$
- rozsah pracovných teplôt termodesorbéra min. 10 – 350 $^{\circ}\text{C}$
- rýchlosť ohrevu v móde termodesorpcie do 720 $^{\circ}\text{C/min}$
- rozsah pracovných teplôt chladeného injektora min. 10 – 450 $^{\circ}\text{C}$
- rýchlosť ohrevu injektora do 720 $^{\circ}\text{C/min}$
- chladenie dávkovača Peltierovým článkom
- možnosť fokusácie desorbovaných látok v injektore
- termodesorbér pripojený priamo na injektor bez použitia transferline
- možnosť používania techniky automatickej výmeny lineru pre silne znečistené vzorky

3.20.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva automatické dávkovače nadávkovanie kvapalných vzoriek a vkladanie trubičiek s SBSE do termodesorbéra boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie automatických dávkovačov do laboratórnej praxe.

Zariadenia bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Automatický dávkovač je súčasťou zariadenia uvedeného v kap. 3.18.

3.21 KVAPALINOVÝ CHROMATOGRAF S DAD A FLD

HPLC, kvartérna pumpa do min. 1300 bar, autosampler pre súčasné používanie 2 ml vialiek a, eppendorfiiek aj well-plate, kolónový termostat, DAD detektor s rozsahom min. 190 - 640 nm, min. 1000 diód v poli rýchlosť zberu dát min. 240 Hz, FLD detektor s rozsahom emisie a excitácie min. 280 – 1000 nm, rýchlosť zberu dát min. 140 Hz, softvér, datastanica. Súčasťou zariadenia je inštalčný kit na overenie funkčnosti zariadenia do prevádzky.

Agilent 1290 Infinity II LC

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., Agilent 1290Infinity II LC

3.21.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- kvartérna pumpa s pracovným tlakom až do 1300 bar

- prietok do min. 5 ml/min.
- presnosť prietoku: nie horšia ako 0,07 % RSD alebo 0,005 SD
- správnosť zmiešavania max. $\pm 0,4$ %
- zariadenie na odplyňovanie eluentu – on line zapojenie s vysokotlakou pumpou
- musí podporovať emuláciu iných separačných systémov
- automatický dávkovač vzoriek:
- objem nástreku vzorky: v rozsahu minimálne 0,1 – 20 μ l
- možnosť rozšírenia až do 1500 μ l
- presnosť dávkovania: lepšia ako 0,15 % RSD alebo SD < 10 nl
- správnosť dávkovania: nie viac ako 0,7 % RSD pri opakovanom dávkovaní 10 μ l vzorky
- pracovný tlak až do 1300 bar
- krížová kontaminácia vzoriek: nie viac ako 0,003 %
- dávkovací cyklus: nie viac ako 10 sekúnd
- možnosť používať 2 ml vialky a mikrotitračné doštičky
- kapacita vzoriek: až 216 vialiek
- termostat kolón:
 - rozsah teplôt: od 4°C do 110°C
 - stabilita nastavenej teploty: max. $\pm 0,05$ °C
 - správnosť nastavenej teploty: max. $\pm 0,5$ °C
 - nezávislá kontrola teploty pre 2 zóny
 - ventil pre výber medzi 2 kolónami
 - kapacita: min. 6 kolón s dĺžkou do 100 mm aj s predkolónami
- detektor s diódovým poľom:
 - počet diód v poli min. 1000
 - rýchlosť zberu dát: až do 240 Hz
 - rozsah vlnových dĺžok minimálne v rozsahu 190 – 640 nm
 - presnosť vlnovej dĺžky min $\pm 0,1$ nm
 - šírka štrbiny: programovateľná 1, 2, 4 a 8 nm
 - šum s celou 60 mm max $\pm 0,6 \times 10^{-6}$ AU/cm
 - tlaková odolnosť cely krátkodobá až do 150 bar
 - fluorescenčný detektor so zberom excitačných a emisných spektier
 - excitácia nastaviteľná v rozsahu min. 200 – 1200 nm
 - emisia nastaviteľná v rozsahu min. 280 – 1200 nm
 - rýchlosť zberu dát až do 145 Hz
- datastanica so softvérom pre ovládanie celého systému, zber údajov ich vyhodnocovanie a reportovanie

3.21.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Štyri kvapalinové chromatografy s DAD a FLD boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie kvapalinových chromatografov do laboratórnej praxe.

Zariadenia bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami.

Kvapalinový chromatograf s DAD a FLD bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení.

Zariadenia bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Uskutočnil sa prenos metódy stanovenia PAU a ftalátov zo starého zariadenia HPLC na nové zariadenie kvapalinový chromatograf s DAD a FLD.

Boli uskutočnené a vypracované nasledovné verifikácie metód stanovenia vybraných polycyklických aromatických uhľovodíkov, di-n-butylftalátu, di-2-(etylhexyl)-ftalátu a 4-metyl-2,6-di-t-butylfenolu metódou LLE-HPLC-FLD-UV podľa NRL/SO-ŠOP/3.

Zdroj vypracovania metódy:

Metóda bol vyvinutá na oddelení organickej stopovej analýzy NRL VÚVH a vychádza zo Slovenskej technickej normy STN EN ISO 17993 Kvalita vody. Stanovenie 15 polycyklických uhľovodíkov (PAU) vo vode metódou HPLC s fluorescenčnou detekciou po extrakcii kvapalina-kvapalina.

Stručná charakteristika metódy:

Analyty: fenantrén, antracén, fluorantén, pyrén, benzo(a)antracén, chryzén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, dibenzo(ah)antracén, benzo(ghi)perylén, indeno(1,2,3-cd)pyrén

Matrica: povrchová voda - PoV, pitná voda - PiV

Princíp: Vybrané analyty z vodnej matrice sa extrahujú nepolárnym organickým rozpúšťadlom. Po odparení rozpúšťadla sa analyty rozpustia v acetonitrile a tento extrakt sa nastrekne do HPLC systému. PAU kongenéry sa detegujú fluorescenčným detektorom.

Údaje o verifikácii metódy:

Požiadavky na metódu: Požiadavky na pracovné charakteristiky pri verifikácii metódy boli stanovené na základe špecifickej požiadavky na kvalitu povrchovej vody, ktorou je environmentálna norma kvality (ENK) pre antracén stanovená pre ročný priemer RP-ENK = 0,1 µg/l, pre fluorantén 0,0063 µg/l a benzo(a)pyrén 0,00017 µg/l (uvedená v Smernici Európskej únie 2013/39/EÚ a nariadenia vlády SR č. 167/2015 Z.z.).

Tabuľka 3.21.1: Požiadavky na metódy

POŽIADAVKY NA METÓDU PRE FENANTRÉN, ANTRACÉN, PYRÉN, BENZO(A)ANTRACÉN, CHRYZÉN, BENZO(B)FLUORANTÉN, BENZO(K)FLUORANTÉN, DIBENZO(A,H)ANTRACÉN			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako		Požiadavky
¹ DETEKČNÝ LIMIT	LOD	(µg/l)	9
² LIMIT STANOVENIA	LOQ	(µg/l)	30
³ SPRÁVNOSŤ (ACC)	⁴ PRESNOSŤ–ZHDNOSŤ (PRE)	Vnútrodnňová presnosť (PRE _{intra}) (RSD% ⁶)	20
		Medzidňňová presnosť (PRE _{inter}) (RSD% ⁶)	20
	⁵ PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie - Bias (B _r) (%)	± 20
		Výťažnosť - Recovery (R) (%)	100 ± 20
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(ng/l)	2 – 100
⁷ NEISTOTA MERANIA	U	(%)	30
POŽIADAVKY NA METÓDU PRE BENZO(A)PYRÉN			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako		Požiadavky
¹ DETEKČNÝ LIMIT	LOD	(µg/l)	0,015
² LIMIT STANOVENIA	LOQ	(µg/l)	0,05
³ SPRÁVNOSŤ (ACC)	⁴ PRESNOSŤ–ZHDNOSŤ (PRE)	Vnútrodnňová presnosť (PRE _{intra}) (RSD% ⁶)	20
		Medzidňňová presnosť (PRE _{inter}) (RSD% ⁶)	20
	⁵ PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie - Bias (B _r) (%)	± 20
		Výťažnosť - Recovery (R) (%)	100 ± 20
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(ng/l)	2 – 100
⁷ NEISTOTA MERANIA	U	(%)	30
POŽIADAVKY NA METÓDU PRE FLUORANTÉN, BENZO(A)PYRÉN, BENZO(G,H,I)PERYLÉN, INDENO(1,2,3-CD)PYRÉN			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako		Požiadavky
¹ DETEKČNÝ LIMIT	LOD	(µg/l)	0,6
² LIMIT STANOVENIA	LOQ	(µg/l)	2
³ SPRÁVNOSŤ (ACC)	⁴ PRESNOSŤ–ZHDNOSŤ (PRE)	Vnútrodnňová presnosť (PRE _{intra}) (RSD% ⁶)	20
		Medzidňňová presnosť (PRE _{inter}) (RSD% ⁶)	20
	⁵ PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie - Bias (B _r) (%)	± 20
		Výťažnosť - Recovery (R) (%)	100 ± 20
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(ng/l)	2 – 100
⁷ NEISTOTA MERANIA	U	(%)	30

1) Výpočet LOD sa odvodzuje z legislatívnych požiadaviek (LOD, LOQ, ENK – environmentálna norma kvality, kde LOD=1/3 z LOQ a pod.).

2) LOQ je 30 % z ENK (NV SR č. 201/2011 Z. z. §3) alebo LOQ=3*LOD.

3), 4), 5) Ich výpočet sa odvodzuje z legislatívnych požiadaviek, dokumentov EÚ alebo sú zadané podľa požiadaviek v štatistických normách.

6) RSD – Relatívna smerodajná odchýlka (Relative Standard Deviation)

7) Rozšírená neistota U s koeficientom rozšírenia k=2 vypočítaná z verifikácie metódy podľa NRL/VŠ-SOP/7 (Neistoty výsledkov meraní).

Spôsob verifikácie: Podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód; použitie certifikovaných referenčných materiálov (získovanie vplyvu veličín kalibráciou – použitím CRM a pomocou reálnych vzoriek obohatených s CRM, RM, čo umožňuje nadväznosť meraní).

Prvky verifikácie: 10 ng/μl PAH mix9, certifikovaný referenčný materiál (CRM) Dr. Ehrenstorfer GmbH, modelové vzorky z deionizovanej (MilliQ), pitnej a povrchovej vody obohatené CRM.

Časový priebeh verifikácie: júl – november 2019

Záver verifikácie: Metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú pre jednotlivé analyty zhrnuté v nasledovných tabuľkách a podrobne v prílohách.

Tabuľka 3.21.2: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia fenantrénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE FENANTRÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9 ng/l	0,4 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30 ng/l	1,4 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(6,9 – 11) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(9,2 – 12,6) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-6,8 – 8,5) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(93,2 – 108,5) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	27,8 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.3: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia antracénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE ANTRACÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9 ng/l	0,9 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30 ng/l	3,0 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(1,6 – 13,7) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(5,6 – 12,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-10,0 – 7,7) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(90,0 – 107,7) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	29,9 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.4: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia fluoranténu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE FLUORANTÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,6 ng/l	0,6 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	2 ng/l	2,0 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(3,0 – 10,5) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(13,7 – 13,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-9,4 – 3,5) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(90,6 – 103,5) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	27,9 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.5: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia pyrénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE PYRÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9	0,8 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30	2,7 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(4,0 – 13,8) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(11,1 – 15,4) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-9,2 – 11,2) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(90,8 – 111,2) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	27,2 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.6: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia benzo(a)antracénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – BENZO(A)ANTRACÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9	0,9 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30	2,9 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(3,3 – 14,6) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(6,2 – 8,7) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-3,2 – 8,4) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(96,8 – 108,4) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	23,3 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.7: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia chryzému

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE CHRYZÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9	0,5 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30	1,7 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(2,3 – 10,3) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(3,6 – 12,8) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-0,7 – 4,1) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(99,3 – 104,1) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	29,1 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.8: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia benzo(a)fluoranténu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE BENZO(B)FLUORANTÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9	0,9 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30	2,9 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(10,8 – 15,4) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(11,9 – 15,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-10,3 – 5,4) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(89,7 – 105,4) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	28,5 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.9: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia benzo(k)fluoranténu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE BENZO(K)FLUORANTÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9	0,5 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30	1,5 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(6,3 – 11,9) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(6,9 – 10,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-5,0 – 14,8) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(95,0 – 114,8) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	27,7 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.10: Závěrečné výsledky verifikácie stanovenia benzo(a)pyrénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE BENZO(A)PYRÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,015 ng/l	0,6 ng/l	nevyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	0,05 ng/l	1,8 ng/l	nevyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(6,4 – 13,0) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	9,6 – 12,6 %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-3,0 – 4,2) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(97,0 – 104,2) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	25,5 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.11: Závěrečné výsledky verifikácie stanoveniadibenzo(a,h)antracénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE DIBENZO(A,H)ANTRACÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	9	0,3 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30	1,1 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(1,9 – 11,9) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	12,4 %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-10,6 – 13,4) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(89,4 – 113,4) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	29,2 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.12: Závěrečné výsledky verifikácie stanovenia benzo(ghi)perylénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE BENZO(GHI)PERYLÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,6 ng/l	0,6 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	2 ng/l	1,9 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(7,4 – 13,6) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(7,4 – 10,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(-6,9 – 11,4) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(93,1 – 111,4) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	23,9 %	vyhovuje	

Tabuľka 3.21.13: Záverečné výsledky verifikácie stanovenia indeno(1,2,3-cd)pyrénu

POŽIADAVKY NA METÓDU – STANOVENIE INDENO(1,2,3-CD)PYRÉNU			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,6 ng/l	0,6 ng/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	2 ng/l	2,0 ng/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	PRE _{intra} (RSD)	20 %	(3,0 – 9,3) %	vyhovuje
		PRE _{inter} (RSD)	20 %	(4,4 – 12,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (B _r)	± 20 %	(4,7 – 18,1) %	vyhovuje
		Výťažnosť (R)	(100 ± 20) %	(104,7 – 118,1) %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2 – 100) ng/l	(2 – 100) ng/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	30 %	28,9 %	vyhovuje	

Metóda stanovenia PAU a ftalátov vyhovuje požiadavkám, okrem látky benzo(a)pyrén. Pri použití staršieho prístroja bola LOQ na hladine 2 ng/l a pri použití tohto nového prístroja bola dosiahnutá LOQ na hladine 1,8 ng/l, ale legislatívna požiadavka na LOQ je 0,051 ng/l. Pre dosiahnutie alebo priblíženie sa tejto hladine bude potrebné uskutočniť ešte ďalší vývoj a optimalizáciu metódy.

3.22 TERMOREAKTOR NA SIMULTÁNNU DIGESCIU TUHÝCH VZORIEK PRE ANALÝZU ŤAŽKÝCH KOVOV

Pracovná stanica na simultánnu digesciu vzoriek (minimálne 12) pre analýzu ťažkých kovov, vrátane mikroprocesorom kontrolovaného regulátora čas/teplota.

Behrotest®

- Výrobca, typ: Behr Labortechnik, SMA-ARM 12

3.22.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- pracovná stanica na simultánnu digesciu vzoriek (minimálne 12) pre analýzu ťažkých kovov
- mikroprocesorom kontrolovaný regulátor času a teploty
- ohrev s teplotným rozsahom min do 299°C
- nastavenie času min. do 999 min.
- zobrazenie aktuálnej a nastavenej teploty a zostávajúceho času
- manifold pre odťah kyslých výparov

3.22.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Termoreaktor na simultánnu digesciu tuhých vzoriek pre analýzu ťažkých kovov bolo nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie termoreaktora na simultánnu digesciu tuhých vzoriek do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Toto zariadenie je dodané od rovnakého výrobcu ako prístroj na stanovenie CHSK (kap.3.9) a problémy s zariadením sú podobné. K prístroju neboli dodané

slovenské manuály (len v nemeckom jazyku), preto niektoré problémy nie je možné akútne a vhodne riešiť. Hlavným problémom zariadenia je zlá manipulácia so zariadením pri príprave a spracovaní vzoriek a nevhodné nariadenie vzorky (zvyšovanie LOQ) pri kvantitatívnom prenesení zmineralizovanej vzorky do odmernej banky (potreba veľkého množstva deionizovanej vody na oplach stien mineralizačných baniek) z dôvodu veľkého objemu mineralizačných baniek a malého objemu spracovávanej vzorky. Pri kontrole kvality rozkladu vzoriek pomocou referenčných materiálov nebola dosiahnutá požadovaná presnosť a správnosť stanovenia, ktorá je bežne dosahovaná pri klasickom manuálnom prevedení tejto metódy. Z tohto porovnania vyplýva nespoľahlivosť uvedeného zariadenia, preto je nutné dané problémy konzultovať s dodávateľom zariadenia.

3.23 DENATURAČNÁ GRADIENTOVÁ ELEKTROFORÉZA

Denaturačná gélová gradientová elektroforéza pre 2 x 48 vzoriek, dodávaná ako sada aj s 100 ml gradientovým mixérom a senzorom na kontrolu teploty, rozmer gélu min. 165 x 185 mm, vrátane skiel, hrebeňov a spacerov, zdroj s možnosťou programovania.

kuroGEL Verti 2020Y-DGGE / Power supplies, EV2xx series

- Výrobca, typ: VWR, 2020Y-DGGE / Consort, EV202 (kuroGEL)

3.23.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- denaturačná gélová gradientová elektroforéza pre 2 x 48 vzoriek
- dodávaná ako sada aj s 100 ml gradientovým mixérom
- senzor na kontrolu teploty
- rozmer gélu 165 mm x 185 mm
- vrátane skiel, hrebeňov a spacerov
- ohrievač 400 W s manuálnym ovládaním
- objem pufry vo vnútornej komôrke 700 ml
- zdroj s možnosťou programovania, so 4 x výstupom
- nastaviteľné napätie: min. 0 až 300 V, prúd : 0 až 2000 mA, čas: 0 až 99:59 hod.

3.23.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Denaturačná gélová gradientová elektroforéza (DGGE) bola nainštalovaná do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Toho času prebieha zavedenie elektroforézy do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

Príslušenstvo zariadenie (DGGE) bolo dodané až na konci roka 2019. V roku 2020 bude zariadenie použité pre určenie zastúpenia významných taxonomických skupín v rámci biomonitoringu povrchových vôd.

3.24 ANALYZÁTOR BUNKOVÝCH, SUBCELULÁRNYCH A MOLEKULOVÝCH PARAMETROV PRE KOMPLEXNÝ VODOHOSPODÁRSKY VÝSKUM

Automatizovaný systém prietokovej cytometrie buniek a elektroforézy na mikrofluidickom čipe aplikovaný pre aktuálny výskum v oblasti životného prostredia

zameraný na komplexné zhodnocovanie biologického environmentálneho zaťaženia. Analýza buniek meraním parametrov fluorescenčne značených buniek (dual-color), DNA assays v oblasti 25-12000 bp; RNA assays všetkých typov RNA vrátane small RNA, citlivosť až na úrovni pg/mikroliter. Protein assays v rozsahu 5-250 kDa. High sensitivity verzie kitov. Spotreba vzorky: 10 mikrolitrov (2×10^4) pre bunky, 1 mikroliter pre nukleové kyseliny, 4 mikrolitre pre proteíny. Rýchlosť analýz: 30 minút pre bunky, 30 minút pre nukleové kyseliny, 45 min pre proteíny. Čistiteľné a vymeniteľné elektródy aj cartridge.

Agilent 2100 Bioanalyzer

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., 2100 Bioanalyzer, PC System, 2100 Bioanalyzer electrophoresis set, 2100 Bioanalyzer flow cytometry set

3.24.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- automatizovaný počítačovo riadený integrovaný systém určený na prácu na mikrofluidickom čipe v módoch miniaturizovaná prietoková cytometria (bunky) a elektroforéza (DNA, RNA, proteíny).
- Módy práce:
- 1. analýza buniek:
 - meranie parametrov fluorescenčne značených buniek prietokovou cytometriou
 - počítanie buniek
 - analýza limitovaného počtu buniek
 - monitorovanie účinnosti transfekcie
 - detekcia apoptózy
 - monitorovanie fenoménu gene silencing
 - spotreba vzorky 10 μ l alebo 2×10^4 buniek
 - excitačný rozsah 620-645 nm pre červený kanál a 458-482 nm pre modrý kanál
 - emisný rozsah 674-696 nm pre červený a 510-540 nm pre modrý kanál
 - detekčný limit 5000 MESF pre červený a 2,000,000 MESF pre modrý kanál)
- 2. analýza DNA
 - separácia fragmentov ako aj fragmentovanej DNA pri vysokom rozlíšení
 - určovanie veľkosti fragmentov; kvantifikácia
 - kontrola kvality
 - molarita
 - vysokocitlivá analýza DNA knižníc určených na sekvenovanie NGS
 - spotreba vzorky 1 μ l; rozsah 25-12 000 bp)
- 3. analýza RNA
 - celková RNA, mRNA, malé RNA; stanovenie integrity RNA – RIN
 - spotreba vzorky max 2 μ l
 - rozsah 50 pg – 500 ng
- 4. analýza proteínov
 - určenie veľkosti a čistoty
 - kvantifikácia
 - imunoprecipitácia
 - citlivosť v kvalite Coomassie aj Silver farbenia
 - spotreba vzorky max 5 μ l
 - rozsah 5-250 kDa
- výmenné, ľahko čistiteľné elektródy a cartridge pre zabránenie kontaminácií a jednoduchý prechod medzi analýzami (prietoková cytometria, elektroforéza)

- chip priming station (určená na prípravu čipov na analýzu) a čipový vortexer
- softvér určený na spustenie analýz a vyhodnotenie meraní formou digitalizovaných dát (chromatogramy, gél, tabuľky) umožňujúcich analýzu, archiváciu a vzájomné porovnávanie výsledkov analýz
- Materiál pre prácu na zariadení: DNA kity, DNA reagentie; RNA kity, RNA reagentie, RNA laddery; Cell kity; Protein kity, Protein reagentie

3.24.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Analyzátor bunkových, subcelulárnych a molekulových parametrov Agilent 2100 Bioanalyzér bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie elektroforézy do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

Pre kvalitu výsledkov molekulárných metód je potrebné optimalizovať a validovať každý čiastkový metodický postup. Základom úspešnosti detekcie s použitím molekulárných metód je správna izolácia/extrakcia DNA s požadovanou čistotou a kvalitou. Pre vysoko citlivé metódy sekvenovania sa odporúča kontrolovať kvalitu DNA s použitím kvalitných analyzátorov, ktoré by poskytli základnú informáciu o kvalite vstupujúcej DNA do ďalšieho detekčného procesu PCR amplifikácie. Pre kontrolu kvality environmentálnej DNA izolovanej zo vzoriek vôd sa testovalo použitie prístroja mikrofluidickej elektroforézy systému Agilent 2100 Bioanalyzér.

V rámci testovania systému Agilent 2100 Bioanalyzér boli použité kity: Agilent DNA 1000 kit a High sensitivity DNA kit. Celkovo bolo analyzovaných 10 vzoriek bakteriálnych DNA (izolácia DNA komerčným kitom SIMAX z bakteriálnej kultúry *Escherichia coli* na rôznych koncentračných rovinách) a 33 vzoriek environmentálnej DNA (eDNA). eDNA bola izolovaná priamo z povrchovej vody (Dunaj, Váh, Hron, Morava) s použitím koncentrovania vodnej matrice metódou membránovej filtrácie (filtre STERIVEX) a s následnou izoláciou eDNA metódou extrakčného kitu Qiagen. Pre prácu boli otestované podmienky nastavenia priming station (prijmovacej stanice), príprava analytického gélu a nanášania markeru, ladderu a vzoriek do chipu. Z výsledných hodnôt bol analyzovaný elektroforetogram, hodnotil sa počet píkovej fluorescencie, migračný čas PCR produktov a ich umiestnenie v rámci analytických limitov. Výsledky z hodnotenia kvality eDNA, ako aj PCR amplifikačných produktov potvrdili požadovanú čistotu DNA (bez sekundárnych píkovej fluorescencie) s potvrdením špecifickej veľkosti PCR produktov (vyjadrený v bp). Zároveň boli testované aj kontrolné vzorky bez templátovej DNA, ktoré potvrdili zabezpečenie požiadaviek pre elimináciu krížovej kontaminácie necieľovej DNA z prostredia.

Kvantita extrahovanej eDNA na požadovanej úrovni poskytuje predpoklad zachytenia vysokého percenta rôznych taxónov. Požadovaná kvalita extrahovanej eDNA poskytuje možnosť použitia pre sekvenáčne reakcie vzhľadom na vyhovujúcu kvalitu PCR amplifikačných produktov v prvej PCR reakcii. Výsledky z hodnotenia kvality/kvantity DNA predstavujú dôležitý krok kontroly v rámci zložitého procesu sekvenovania. Zariadenia Agilent 2100 Bioanalyzér bude v NRL využívané pre vývoj molekulárných metód so zameraním na hydrobiologické a mikrobiologické ukazovatele stanovované vo vzorkách povrchových, ako aj pitných vôd. Zariadenie bolo v rámci vývoja nových metód použité pre testovanie metódy DNA metabarkódingu, ktorá je v procese prípravy štandardizácie na úrovni európskych noriem.

3.25 PCR STANICA PRE BIOLOGICKÉ ANALÝZY VÔD

Gradientový PCR cyklér využiteľný v oblasti špecifickej detekcie vybraných biologických ukazovateľov kvality vôd (sinicové toxíny) v súvislosti s možnou kontamináciou zdrojov pre hromadné zásobovanie vôd. Vymeniteľné termobloky pre 96 aj 384 jamiek. Max. rýchlosť teplotnej zmeny min. 6°C/sec. Teplotný rozsah 4-99°C. Teplotná uniformita: $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$ pri 95°C, rozsah pre gradient: 30-90°C, maximálny gradient 30°C. Objem reakcie min. 10-100 mikrolitrov. Kapacita pamäti aspoň 5 tisíc protokolov. Dotykový LCD displej, min. 2x USB port.

Agilent SureCycler 8800

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., SureCycler 8800, 96 Well Thermal Block, 384 Well Thermal Block

3.25.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- gradientový PCR cyklér (s 12 teplotnými zónami) s jednoduchou a rýchlou konverziou blokov pre 96 a 384 jamiek
- s maximálnou rýchlosťou teplotnej zmeny 6°C/sec pre 96 jamkový blok a 4°C/sec pre 384 jamkový blok
- systém s vyhrievaným vekom s funkciou optimálneho uniformného prítlaku na uzávery vložených skúmaviek pre každý blok
- teplotný rozsah je 4-99°C
- teplotná uniformita: $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$ pri 95°C
- teplotná presnosť: minimálne $\pm 0,2^{\circ}$ (@ 95° C)
- teplotný rozsah pre gradient: 30-90°C
- maximálny gradient 30°C
- objem reakcie 10-100 mikrolitrov pre 96-jamkový formát a 5-25 mikrolitrov pre 384-jamkový formát
- kapacita pamäti viac ako 5 tisíc protokolov, v systéme sa nachádzajú aj predinštalované protokoly
- dotykový LCD displej s rozlíšením 800x480
- systém disponuje 2x USB portom 2.0 pre pripojenie počítača a prenosnej pamäte pre export a import údajov a výstup pre LAN kábel
- Materiál pre prácu na platforme: High Fidelity DNA polymerázy/master mixy; HotStart DNA polymerázy/master mixy; Fusion DNA polymerázy/master mixy; StrataCooler LP Benchtop Cooler; Benchtop Rack

3.25.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

PCR stanica (PCR termocyklér SureCycler Agilent) pre biologické analýzy bola nainštalovaná do laboratória a príslušným servisným technikom uvedená do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie PCR stanice do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

PCR termocyklér bol pred použitím testovaný na termostabilitu v 96 jamkovom termobloku termocykléra. Termostabilita (uniformita teploty) v každom mieste termobloku je základná požiadavka pre reprodukovateľnosť a opakovateľnosť PCR amplifikačných reakcií. V rámci testovania boli vytypované náhodné miesta v termobloku (20 miest), ktoré boli použité pre overenie uniformity rôznych teplôt pre každé miesto, ktoré sa v rámci PCR

amplifikačných cyklov menia 35 až 40 krát. Termostabilita bola testovaná s použitím PCR reakcií pre stanovenia *Legionella* spp. (Gruas a kol., 2014). Výsledky termostability potvrdili zhodnosť výsledkov v detegovanej vizualizácii PCR produktov s identickou hodnotou bp (bázových párov). Pre PCR termocyklér boli následne vykonané prvotné optimalizácie PCR metodík na detekciu indikátorov fekálneho znečistenia (*Escherichia coli*, črevné enterokoky) a na detekciu vybraných patogénnych mikroorganizmov (*Salmonella* spp., *Legionella* spp., *Pseudomonas aeruginosa*). V rámci optimalizácie použitia termocykléra pre amplifikačné PCR reakcie bol vykonaný výber vhodných primerov a bolo vypracované zloženie reakčných zmesí. PCR reakcie boli analyzované paralelne na termocykléri, ktorý je už v laboratóriu overený. Výsledky z porovnania priebehu amplifikačných reakcií v porovnávaných termocykléroch potvrdili zhodnosť na úrovni detekcie konečných PCR produktov s použitím elektroforetickej vizualizácie alebo elektroforetogramu. Zhodnosť na úrovni veľkosti PCR produktov (vyjadrené v bp, v rozsahu 250 bp – 650 bp) boli potvrdené pre všetky testované mikroorganizmy. PCR termocyklér sa v NRL využíva pre neakreditované skúšky v rámci biomonitoringu vôd. Zariadenie bolo použité pri overovaní kvality extrahovanej eDNA priamo z vody ako súčasť testovania metodiky DNA metabarkódingu.

3.26 QPCR STANICA PRE MIKROBIOLOGICKÉ KVANTITATÍVNE ANALÝZY VÔD A DETEKCIU PATOGÉNOV Z VODNEJ MATRICE

Real-Time zariadenie určené na kvantitatívnu PCR amplifikáciu, detekciu a analýzu dát v rámci validácie a verifikácie nových metód pre možnosť ich štandardizácie vo vodohospodárskej laboratórnej praxi. Optický systém s 8 LED svetlami ako excitačným zdrojom a 8 silikónovými fotodiódami ako zdrojom detekcie pre každý modul. Min. 5 optických modulov (kanálov). Modulárne a vymeniteľné optické moduly kalibrované u Predávajúceho. Blok pre mikroskúmavky aj 96-jamkové mikroplatničky s nízkym profilom. Chemizmus s použitím fluorescenčných farbív SYBR Green a EvaGreen ako aj TaqMan sond a chemikálií určených na analýzu HRM. Termoblok: 6 Peltierových článkov. Teplotná uniformita Ct <0.20. Rýchlosť teplotných zmien min. 6°C/sek ohrievanie; min. 3°C/sek chladenie; presnosť aspoň ± 0.2°C. Ovládanie prostredníctvom dotykovej obrazovky. Súčasťou softvéru na rozšírenú analýzu dát.

Agilent AriaMx Real-Time PCR

- Výrobca, typ: Agilent Technologies Inc., AriaMx Real-Time PCR Base Instrument, SYBR/FAM 463 - 516nm optical cartridge, ROX 585 - 610nm optical cartridge, HEX 535 - 555nm optical cartridge, CY3 542 - 569nm optical cartridge, CY5 635 - 665nm optical cartridge, ATTO 425 optical cartridge, SYBR Qualification Plate Kit, AriaMx HRM Calibration Kit, 96 rxn plate

3.26.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- plne integrované zariadenie určené na kvantitatívnu PCR amplifikáciu v reálnom čase, detekciu a analýzu dát aplikované pre použitie nových molekulárno-biologických detekčných metód so zameraním na hygienicky významné patogénne mikroorganizmy (*E.coli*, črevné enterokoky, *Salmonella* spp., *Campylobacter* spp., *Legionella* spp., *Pseudomonas aeruginosa*)
- Módy práce:
- kvantitatívna a kvalitatívna analýza expresia génov
- genotypizácia

- HRM analýza
- mutačná analýza
- miRNA analýza
- validácia výsledkov prípravy knižníc určených na Next-Generation Sequencing
- genetické mapovanie
- fingerprinting
- kvantifikácia patogénov
- kombinácia termálneho cykléra, optického systému s LED ako excitačným zdrojom (8 x LED špecifické pre jednotlivé farbičky na každý optický modul) a komplexného softvéru určeného na analýzu dát
- systém s kapacitou min. 5 optických modulov (kanálov): SYBR/FAM, HEX, ROX, CY3, CY5. 8 silikónových fotodetektorov na každý optický modul
- rýchlosť skenovania bloku pre všetky kanály: minimálne 3 sekundy
- optické moduly vo forme užívateľom vymeniteľných už vopred nakalibrovaných kaziet (cartridge)
- blok pre tuby aj 96-jamkové mikroplatničky s nízkym profilom
- detekcia s použitím flourescenčných farbív SYBR Green a EvaGreen ako aj TaqMan sond a chemikálií určených na analýzu HRM
- termálny systém zložený zo 6 Peltierov
- teplotná uniformita <0,20
- rýchlosť teplotných zmien 6°C/sek pre ohrievanie; 3°C/sek pre chladenie; presnosť min ± 0.2°C
- ovládanie prostredníctvom dotykovej obrazovky
- súčasťou softvér na rozšírenú analýzu dát
- reakčný objem s optimom 10-30 mikrolitrov
- horná hranica teplotného rozsahu aspoň 95°C
- dynamický rozsah 10-poriadkový
- Materiál pre prácu na platforme: Brilliant III Ultra-Fast SYBR Green QPCR master mixy, Brilliant HRM Ultra-Fast Loci master mix; AriaMx 96-well Plates, Low Profile; QPCR 96-Well plates; AriaMx Adhesive Seals; Optical Tube Strips; Optical Strip Caps

3.26.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

QPCR stanica (Real-time PCR termocyklér ARIA Agilent) pre mikrobiologické kvantitatívne analýzy vôd a detekciu patogénov z vodnej matrice bola nainštalovaná do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Toho času prebieha zavedenie QPCR stanice do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom.

Real-time PCR termocyklér bol pred použitím testovaný na termostabilitu v 96 jamkovom termobloku termocykléra. Termostabilita (uniformita teploty) v každom mieste termobloku je základná požiadavka pre reprodukovateľnosť a opakovateľnosť PCR amplifikačných reakcií. V rámci testovania boli vytypované náhodné miesta v termobloku (20 miest), ktoré boli použité pre overenie uniformity rôznych teplôt pre každé miesto, ktoré sa v rámci PCR amplifikačných cyklov menia 35 až 40 krát. Termostabilita bola testovaná s použitím PCR reakcií pre stanovenia *Legionella* spp. (Gruas a kol., 2014). Výsledky termostability potvrdili zhodnosť výsledkov v detegovaných hodnotách CT. Pre QPCR PCR stanicu určenú na mikrobiologické analýzy vôd (real-time PCR termocyklér ARIA Agilent)

boli vykonané prvotné optimalizácie PCR metodík na kvantifikáciu indikátorov fekálneho znečistenia (*Escherichia coli*, črevné enterokoky) a na detekciu vybraných patogénnych mikroorganizmov (*Salmonella* spp., *Legionella* spp., *Pseudomonas aeruginosa*). V rámci optimalizácie bol urobený výber vhodných primerov a bolo vypracované zloženie reakčných zmesí, ktoré boli testované s použitím tohto prístroja. Pre kvantifikáciu boli urobené kalibračné krivky, s vyhodnotením limitu kvantifikácie a detekcie. Pre QPCR stanicu boli testované dva prístupy detekcie, s použitím nešpecifickej farbičky SYBRGreen a s použitím TaqMan prób. Výsledky potvrdili exkluzivitu primerov a prób s použitím 40 referenčných kmeňov. Pre stanovenie *Legionella* spp. bola overovaná aj výťažnosť a robustnosť metódy. Priemerná výťažnosť metódy koncentrovania, extrakcie DNA a kvantitatívnej real-time PCR pre testované úrovne od 10^4 do 10^7 GU *Legionella pneumophila* v objeme 100 ml deionizovanej vody dosahovala požadovaný limit -0,51 pre overenú hodnotu výťažnosti podľa špecifikácií uvedených v STN P ISO/TS 12869. Robustnosť metódy pre pitné, bazénové a podzemné vody testovaná na troch koncentračných úrovniach bola vyhodnotená jednotlivo. Výťažnosť v konkrétnych vzorkách bola významne ovplyvnená biologickým a chemickým zložením vôd. Real-time PCR termocyklér sa v NRL využíva pre neakreditované skúšky v rámci biomonitoringu vôd a v rámci kontroly kvality pitných a kúpacích vôd. Zariadenie bolo použité pri overovaní kvality extrahovanej eDNA priamo z vody ako súčasť testovania metodiky DNA metabarkódingu. Zariadenie bolo použité aj v rámci overenie použiteľnosti pre detekciu životaschopných buniek mikroorganizmov po dezinfekcii chlórými prípravkami a pre použiteľnosť stanovenia vybraných mikroorganizmov v pitných a kúpacích vodách.

3.27 TITRÁTOR AUTOMATICKÝ S TROMI BYRETAMI A AUTOSAMPLEROM

Titračtor s možnosťou automatizácie pomocou dávkovača na 9 vzoriek, titračtor je vybavený s internou byretou min. 10 ml v počte min. 3 ks, dávkovacíu jednotkou a pH elektródou.

T70 Titrator / Rondolino

- Výrobca, typ: Mettler Toledo, T70 / Mettler Toledo, Rondolino

3.27.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- zariadenie pre automatické stanovenie pH, celkovej alkalinity s možnosť na dobudovanie automatického merania vodivosti, CHSK a meranie zákalu
- systém musí byť plne automatický schopný 24 hod. prevádzky
- požadovaná súčasť dodávky:
- samotný titračtor s farebným touch screen terminálom, zabezpečenie komunikácie cez USB a LAN rozhranie, predkonfigurovaný aplikačný balík titračných metód; minimálne 3 pohonov byriet prepojenými cez CAN rozhranie s tromi 10 ml byretami; špeciálna pH elektróda s rozsahom 0-11 a zabudovaným teplotným čidlom určená na pitné vody s LEMO konektorom
- podávač vzoriek s min. 9 miestami pre 100 ml kadičky; titračné kadičky, vrtuľové miešadielko, možnosť riadenia titračie a archiváciu výsledkov v PC

3.27.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dva titračtory s možnosťou automatizácie boli nainštalované do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie metód na stanovenie kyselinovej a zásadovej kapacity (KNK a ZNK) a doplnenie metód stanovenie presnej koncentrácie niektorých titračných činidiel pomocou oxido-redukčnej elektródy.

3.28 IÓNOVÉ CHROMATOGRAFY

3.28.1 IÓNOVÝ CHROMATOGRAF – TYP I

Modulárny, dvojkanálový chromatografický systém na stanovenie oxyhalogenidov (bromičnanov chloritanov a chlorečnanov), kyanidov a sulfidov vo vodách priamym nástrekom.

Metrohm 940 Professional IC Vario

- Výrobca, typ: Metrohm AG, Metrohm 940 Professional IC Vario Pro TWO

3.28.1.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- Dvojkanálový modulárny iónový chromatograf pozostávajúci z:
 - vodivostného detektora pre oxyhalogenidy
 - elektrochemického detektora pre stanovenie kyanidov a sulfidov
 - vysokotlakej pumpy pre každý kanál
 - degasera pre eluent a pre vzorku pre každý kanál
 - chemického supresora a CO₂ supresora pre oxyhalogenidy
 - analytických kolón a predkolón
 - termostatu pre kolóny,
 - zariadenia na prípravu eluentov riedením
 - spoločného podávača vzoriek
- Vodivostný detektor, inteligentný s DSP, bez prepínania rozsahu,
 - merací rozsah 0...15000 uS/cm,
 - linearita 0,1% alebo lepšia
 - detektor má byť termostatovaný na teplotu do 50°C,
 - teplotná stabilita termostatu detektora lepšia ako 0,001°C,
 - max tlak min 5 MPa,
 - šum detektora lepší ako 0,1 nS/cm (pri 1 uS/cm),
 - šum celého systému s aniónovou kolónou lepší ako 0,2 nS/cm
- Elektrochemický detektor:
 - potenciálový rozsah min. -5,0 až +5,0 V s krokom 1 mV
 - meracie režimy DC, CV, PAD, adaptabilný PAD
 - wall-jet meracia cela s identifikačným čipom
 - Ag meracia, Pd referenčná a oceľová pomocná elektróda.
 - termostat detektora s teplotnou stabilitou lepšou ako 0,05 °C
 - detektor netesnosti meracej cely
- Chemický supresor bez použitia membrán - odolný voči poškodeniu spätným tlakom, kompatibilita s organickými modifikátormi do 100% obsahu v mobilnej fáze.
 - CO₂ Supresor – sekvenčný supresor pre odstránenie CO₂
 - In-linedegaser pre eluent a vzorky

- Inteligentné kolóny s čipom, do pamäte ktorého sa ukladajú informácie ako napr. počet nástrekov, maximálny dosiahnutý tlak a prietok a pod, systém musí dokázať automaticky detegovať prítomnosť novej kolóny
- Vysokotlaká sériová dvojpiestová pumpa:
 - prietok 0,001 až 20 ml/min
 - reprodukovateľnosť nastavenia prietoku lepšia ako 0,1% nastavenej hodnoty.
 - Termostat kolón:
 - nastaviteľný teplotný rozsah aspoň: laboratórna teplota až do 80°C
 - reprodukovateľnosť nastavenia teploty min. $\pm 0,2$ °C
 - stabilita teploty $< 0,05$ °C
- Zariadenie na prípravu eluentu riedením z koncentráту umožňujúce pripraviť aj eluent obsahujúci organický modifikátor
- Požiadavky na podávač vzoriek:
 - kapacita podávača vzoriek min. 50 vzoriek s objemom aspoň 10 ml
 - systém pre logické riedenie vzoriek v prípade ak je výsledok mimo rozsah kalibračnej krivky
 - systém pre inlineultrafiltráciu vzoriek cez aspoň 0,25 μ m filter
- Požiadavky na počítač a software (riadiaci a vyhodnocovací software v slovenskom alebo českom jazyku, plne v zhode s SLP, počítač s monitorom)

3.28.1.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Modulárny, dvojkanálový chromatografický systém bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Prebehlo zavedenie iónového chromatografu do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Na prístroji bola zavedená metóda stanovenia oxyhalogenidov iónovou kvapalinovou chromatografiou podľa normy STN EN ISO 10304-4 v pitných vodách a na jeseň roku 2019 prebehli validácie metód stanovenia chloritanov, bromičnanov a chlorečnanov v pitných vodách.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia chloritanov

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/8/2019) stanovenia chloritanov (ClO_2^-) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/35 (STN EN ISO 10304-4) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód. Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania *U*.

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláške MZ SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity, Časť C Ukazovatele vyšetřované pri dezinfekcii a chemickej úprave pitnej

vody“ je pre chloritan odporúčaná najvyššia medzná hodnota ukazovateľa 0,2 mg/l, teda 200 µg/l ClO₂⁻.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.28.1. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 1,87 µg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 5,61 µg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,2 % – 0,7) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,4 – 1,1) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (3,3 – 8,3) % a vyhovuje požadovanej hodnote 15 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky – CRM Sigma-Aldrich (Lot Number: LRAB5390) mala hodnotu 12,2 %; stanovená hodnota (127±15) mg.l⁻¹ ClO₂⁻; referenčná hodnota: (145 ± 2,59) µg.l⁻¹; interval akceptovateľných výsledkov: (102-189) µg.l⁻¹.

Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia pitnej vody (VÚVH, lab. N 3-05) bola 91,7 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R² bola 0,9998.

Tabuľka 3.28.1: Výsledky verifikácie chloritanov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa ClO ₂ ⁻			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	20 µg/l	1,87 µg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	60 µg/l	5,61 µg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,2–0,7) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,4 – 1,1) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	15 %	(3,3 – 8,3) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) CRM		12,2 %	vyhovuje
	Výtťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	91,7 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(25 – 250) µg/l	(25 – 250) µg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 12 %	vyhovuje	

Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu ± 12 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia bromičnanov

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/9/2019) stanovenia bromičnanov (BrO₃⁻) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/35 (STN EN ISO 10304-4; STN EN ISO 15061; US EPA 300.1) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláske MZ SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity, Časť C Ukazovatele vyšetřované pri dezinfekcii a chemickej úprave pitnej vody“ je pre bromičnan odporúčaná najvyššia medzná hodnota ukazovateľa $10 \mu\text{g/l BrO}_3^-$.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.28.2. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol $0,44 \mu\text{g/l}$ a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol $1,31 \mu\text{g/l}$ a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,4 % – 2,3) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 1,9) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (3,9 – 7,0) % a vyhovuje požadovanej hodnote 15 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické

Tabuľka 3.28.2: Výsledky verifikácie bromičnanov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa BrO_3^-			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Závery	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	$1,0 \mu\text{g/l}$	$0,44 \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	$3,0 \mu\text{g/l}$	$1,31 \mu\text{g/l}$	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,4 – 2,3) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,0 – 1,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	15 %	(3,9 – 7,0) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) CRM		12,6 %	vyhovuje
		Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	96,0 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(2,5 – 25) $\mu\text{g/l}$	(2,5 – 25) $\mu\text{g/l}$	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 12 %	vyhovuje	

vzorky – CRM Sigma-Aldrich (Lot Number: LRAB7906) mala hodnotu 12,6 %; stanovená hodnota $(20,3 \pm 2,5) \text{mg.l}^{-1} \text{BrO}_3^-$; referenčná hodnota: $(23,2 \pm 0,413) \mu\text{g.l}^{-1} \text{BrO}_3^-$; interval akceptovateľných výsledkov: $(16,2-30,2) \mu\text{g.l}^{-1} \text{BrO}_3^-$. Dosiagnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia pitnej vody z verejného vodovodu Časť bola 96,0 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 0,9999. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu ± 12 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia chlorečnanov

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/10/2019) stanovenia chlorečnanov (ClO_3^-) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/35 (STN EN ISO 10304-4) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláske MZ SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 „Ukazovatele kvality pitnej vody a ich limity, Časť C Ukazovatele vyšetřované pri dezinfekcii a chemickej úprave pitnej vody“ je pre chlorečnan odporúčaná najvyššia medzná hodnota ukazovateľa 0,2 mg/l, teda 200 $\mu\text{g/l ClO}_3^-$.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Metóda vyhovuje v plnom rozsahu. Výsledky potvrdzujúce tieto závery sú zhrnuté v tabuľke č. 3.28.3.

Tabuľka 3.28.3: Výsledky verifikácie chlorečnanov

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa ClO_3^-			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	20 $\mu\text{g/l}$	1,09 $\mu\text{g/l}$	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	60 $\mu\text{g/l}$	3,27 $\mu\text{g/l}$	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 1,4) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,0 – 0,9) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	10 %	(3,2 – 9,4) %	vyhovuje
		Vychýlenie (Br) CRM		9,6 %	vyhovuje
	Výťažnosť (PiV)	(100 ± 10) %	90,6 %	vyhovuje	
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(25 – 250) $\mu\text{g/l}$	(25 – 250) $\mu\text{g/l}$	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	± 20 %	± 13 %	vyhovuje	

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 1,09 $\mu\text{g/l}$ a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 3,27 $\mu\text{g/l}$ a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3 % – 1,4) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 0,9) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (3,2 – 9,4) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky – CRM Sigma-Aldrich (Lot Number: LRAB5390) mala hodnotu 9,6 %; stanovená hodnota (138 ± 18) $\text{mg.l}^{-1} \text{ClO}_3^-$; referenčná hodnota: (153 ± 2,73) $\mu\text{g.l}^{-1} \text{ClO}_3^-$; interval akceptovateľných výsledkov: (107-199) $\mu\text{g.l}^{-1} \text{ClO}_3^-$. Dosiagnutá výťažnosť (Recovery)

obohatenia pitnej vody (VÚVH, lab. N 3-05) bola 90,6 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Pribeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 0,9999. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu ± 13 %.

3.28.2 IÓNOVÝ CHROMATOGRAF – TYP II

Modulárny, dvojkanálový chromatografický systém na stanovenie katiónov a aniónov (chloridy, dusičnany, sírany, dusitany, fosforečnany, sodík, draslík, vápnik, horčík, amoniak), vo vodách priamym nástrekom.

Metrohm 940 Professional IC Vario

- Výrobca, typ: Metrohm AG, Metrohm 940 Professional IC Vario Pro TWO

3.28.2.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- Dvojkanálový modulárny iónový chromatograf pozostávajúci z:
 - vodivostného detektora pre každý kanál
 - vysokotlakačnej pumpy pre každý kanál
 - degasera pre eluent a pre vzorku pre každý kanál
 - chemického supresora CO₂ supresora pre anióny
 - analytických kolón a predkolón pre stanovenie horeuvedených aniónov a katiónov
 - termostatu pre kolóny,
 - zariadenia na prípravu eluentov riedením
 - spoločného podávača vzoriek
- Vodivostný detektor, inteligentný s DSP, bez prepínania rozsahu,
 - merací rozsah 0...15000 uS/cm,
 - linearita 0,1% alebo lepšia
 - detektor má byť termostatovaný na teplotu do 50°C,
 - teplotná stabilita termostatu detektora lepšia ako 0,001°C,
 - max tlak min 5 MPa,
 - šum detektora lepší ako 0,1 nS/cm (pri 1 uS/cm),
 - šum celého systému s aniónovou kolónou lepší ako 0,2 nS/cm
- Chemický supresor bez použitia membrán odolný voči poškodeniu spätným tlakom, kompatibilita s organickými modifikátormi do 100% obsahu v mobilnej fáze.
 - CO₂ Supresor – sekvenčný supresor pre odstránenie CO₂
 - In-linedegaser pre eluent a vzorky
 - Inteligentné kolóny s čipom, do pamäte ktorého sa ukladajú informácie ako napr. počet nástrekov, maximálny dosiahnutý tlak a prietok a pod, systém musí dokázať automaticky detegovať prítomnosť novej kolóny
- Vysokotlakač sériová dvojpiestová pumpa:
 - prietok 0,001 až 20 ml/min
 - reprodukovateľnosť nastavenia prietoku lepšia ako 0,1% nastavenej hodnoty.
- Termostat kolón:
 - nastaviteľný teplotný rozsah aspoň: lab.teplota až 80°C
 - reprodukovateľnosť nastavenia teploty min. $\pm 0,2$ °C

- stabilita teploty $< 0,05^{\circ}\text{C}$
- Zariadenie na prípravu eluentu riedením z koncentráta umožňujúce pripraviť aj eluent obsahujúci organický modifikátor
- Požiadavky na podávač vzoriek:
 - kapacita podávača vzoriek min. 50 vzoriek s objemom aspoň 10 ml
 - systém pre logické riedenie vzoriek v prípade ak je výsledok mimo rozsah kalibračnej krivky
 - systém pre inlineultrafiltráciu vzoriek cez aspoň $0,25\mu\text{m}$ filter
- Požiadavky na počítač a software (riadiaci a vyhodnocovací software v slovenskom alebo českom jazyku, plne v zhode s SLP, počítač s monitorom)

3.28.2.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Modulárny, dvojkanálový chromatografický systém bol nainštalovaný do laboratória a príslušným servisným technikom uvedený do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojom zaškolení. Toho času prebieha zavedenie iónového chromatografu do laboratórnej praxe.

Zariadenie bolo zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušným prideleným evidenčným číslom. Na prístroji bola zavedená metóda stanovenia katiónov iónovou kvapalinovou chromatografiou podľa normy STN EN ISO 14911 vo vodách a začiatkom roku 2019 prebehli validácie metód stanovenia sodíka, draslíka, vápnika a horčíka v pitných a povrchových vodách.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Na

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/3/2019) stanovenia sodíka (Na) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/13-1 (STN EN ISO 14911) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody, Časť A Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ je pre sodík odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa 100 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.28.4 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (1,5-60) mg/l. Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,05 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,15 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,2 % – 1,3) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 0,5) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (0,6 – 2,3) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z

jazera Draždiak bola 95,6 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 1. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu 8 %.

Tabuľka 3.28.4: Výsledky verifikácie Na

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa Na			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	10 mg/l	0,05 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	30 mg/l	0,15 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ- ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,2 – 1,3) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,0 – 0,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	10 %	(0,6 – 2,3) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	95,6 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1,5 – 60) mg/l	(1,5 – 60) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	10 %	± 8 %	vyhovuje	

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia K

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/4/2019) stanovenia sodíka (K) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/13-1 (STN EN ISO 14911) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody, Časť A Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ nie je pre draslík odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa. Rovnako vo Vyhláske MZ SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 nie je pre draslík odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa. Z uvedeného dôvodu požiadavky na metódu vychádzali predovšetkým z možností použitej prístrojovej techniky.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.28.5 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (0,5-5) mg/l.

Tabuľka 3.28.5: Výsledky verifikácie K

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa K			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	0,1 mg/l	0,03 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	0,3 mg/l	0,08 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ- ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	10 %	(0,4 – 6,1) %	vyhovuje
		s_b rel	10 %	(0,0 – 3,0) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	10 %	(0,9 – 7,2) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 20) %	96,7 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(0,5 – 5) mg/l	(0,5 – 5) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	15 %	± 12 %	vyhovuje	

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,03 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,08 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,4 % – 6,1) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 3,0) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 10 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (0,9 – 7,2) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 96,7 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 0,9999. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu 12 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Ca

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/5/2019) stanovenia vápnika (Ca) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/13-1 (STN EN ISO 14911) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód). Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U .

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody, Časť A Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ je pre vápnik odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa 100 mg/l. Rovnako vo Vyhláske MZ SR č. 247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre vápnik odporúčaná hodnota ukazovateľa >30 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.28.6 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (5 - 100) mg/l.

Tabuľka 3.28.6: Výsledky verifikácie Ca

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa Ca		VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT		LOD	3 mg/l	0,07 mg/l	vyhovuje
LIMIT STANOVENIA		LOQ	9 mg/l	0,21 mg/l	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ-ZHODNOSŤ (PRE)	s _w rel	5 %	(0,2 – 1,1) %	vyhovuje
		s _b rel	5 %	(0,0 – 0,5) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	±10 %	(0,7 – 1,8) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	98,9 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY		RAN	(5 – 100) mg/l	(5 – 100) mg/l	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		U	10 %	± 6 %	vyhovuje

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,07 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,21 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,2 % – 1,1) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 0,5) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (0,7 – 1,8) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiadnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 98,9 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R² bola 1. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu 6 %.

Požiadavky a vyhodnotenie verifikácie stanovenia Mg

Bola vykonaná verifikácia (NRL/Z-VER/6/2019) stanovenia horčíka (Mg) podľa NRL/VS-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód, kap. 3.

DÔVOD VERIFIKÁCIE: Experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy podľa NRL/Z-ŠOP/13-1 (STN EN ISO 14911) s použitím novej prístrojovej techniky a využitie získaných dát pre výpočet neistoty merania.

Sledované pracovné charakteristiky (terminológia podľa NRL/VŠ-ŠOP/8: Validácia skúšobných metód. Detekčný limit (LOD), limit stanovenia (LOQ), rozsah metódy (RAN), zhodnosť (PRE), správnosť (ACC), pravdivosť (TRU), neistota merania U.

POŽIADAVKY NA METÓDU: Príprava verifikácie tejto metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V prílohe č. 1 „Požiadavky na kvalitu povrchovej vody, Časť A Ukazovatele kvality vody (všeobecné ukazovatele)“ je pre horčík odporúčaná medzná hodnota ukazovateľa 100 mg/l. Rovnako vo Vyhláske MZ SR č.

247/2017 Z. z., z 9. októbra 2017, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. V prílohe č. 1 je pre horčík odporúčaná hodnota ukazovateľa 10 mg/l až 30 mg/l.

ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE VERIFIKÁCIE:

Výsledky verifikácie sú uvedené v tabuľke č. 3.28.7 Na základe výsledkov verifikácie možno skonštatovať, že metóda vyhovuje v plnom rozsahu (1,5 - 60) mg/l.

Tabuľka 3.28.7: Výsledky verifikácie Mg

POŽIADAVKY NA METÓDU – stanovenie ukazovateľa Mg			VÝSLEDKY VERIFIKÁCIE		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver	
DETEKČNÝ LIMIT	LOD	1 mg/l	0,07 mg/l	vyhovuje	
LIMIT STANOVENIA	LOQ	3 mg/l	0,21 mg/l	vyhovuje	
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ- ZHODNOSŤ (PRE)	s_w rel	5 %	(0,3 – 1,3) %	vyhovuje
		s_b rel	5 %	(0,0 – 0,6) %	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	10 %	(0,3 – 6,7) %	vyhovuje
		Výťažnosť (PoV)	(100 ± 10) %	97,4 %	vyhovuje
KALIBRAČNÝ ROZSAH METÓDY	RAN	(1,5 – 60) mg/l	(1,5 – 60) mg/l	vyhovuje	
NEISTOTA MERANIA	U	10 %	± 5 %	vyhovuje	

Detekčný limit (LOD) vypočítaný z kritéria detekcie bol 0,07 mg/l a vyhovuje požiadavke. Limit kvantifikácie (LOQ) vypočítaný ako 3 násobok detekčného limitu bol 0,21 mg/l a vyhovuje požiadavke. Správnosť (ACC) vyjadrená ako zhodnosť (PRE) v rámci série s_w sa pohybovala v intervale (0,3 % – 1,3) % a medzi sériami s_b sa pohybovala v intervale (0,0 – 0,6) % a tieto hodnoty nepresiahli požadovaný limit 5 %. Správnosť (ACC) vyjadrená ako vychýlenie (Br) pre syntetické vzorky sa pohybovala v intervale (0,3 – 6,7) % a vyhovuje požadovanej hodnote 10 %. Dosiahnutá výťažnosť (Recovery) obohatenia povrchovej vody z jazera Draždiak bola 95,6 % a vyhovovala požadovanej hodnote. Priebeh verifikácie začal zmeraním kalibračnej krivky, ktorá je uvedená v prílohách verifikácie. Hodnota korelačného koeficientu R^2 bola 1. Neistota merania bola stanovená na základe údajov z verifikácie a kontroly kvality podľa STN ISO 11352:2014 (Stanovenie neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality, kapitola 8. až 10.) a vypočítaná neistota merania mala hodnotu 5 %.

3.29 ANALYTICKÉ VÁHY

3.29.1 ANALYTICKÉ VÁHY TYP II

Analytické váhy s internou kalibráciou s odčítateľnosťou 0,01 mg pri váživosti min. 200 g, s dotykovým displejom.

Cubis® Analytical Balance

- Výrobca, typ: Sartorius, MSA225S-1CE-DA

3.29.1.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- analytické váhy s internou kalibráciou a presnosťou 1. triedy (podľa EN 45501)
- automatický leveling
- s odčítateľnosťou 0,01 mg, pri váživosti do 220 g
- linearita $<\pm$ mg: 0.1
- s dotykovým farebným grafickým displejom
- USB port
- automatický sklený motorizovaný kryt
- aplikácie: prevod jednotiek, stanovenie hustoty, štatistika, váženie v percentách, počítanie
- vážiaca plocha: 85 x 85 mm
- spĺňajú požiadavku legálnej metrológie (typovo schválené)

3.29.1.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Päť analytických váh s internou kalibráciou bolo nainštalovaných do laboratória a príslušným servisným technikom uvedených do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Jedny analytické váhy s internou kalibráciou boli overené legálnou metrológiou a toho času prebieha zavedenie analytických váh do laboratórnej praxe.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Analytické váhy boli kalibrované a overené legálnou metrológiou a sú využívané na analýzy vzoriek v rámci monitoringu povrchových vôd.

3.29.2 ANALYTICKÉ VÁHY TYP III

Analytické váhy s internou kalibráciou s odčítateľnosťou 0,1 mg pri váživosti min. 200 g, s dotykovým displejom.

Cubis® Analytical Balance

- Výrobca, typ: Sartorius, MSA224S-1CE-DI

3.29.2.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- analytické váhy s internou kalibráciou a presnosťou 1. triedy (podľa EN 45501)
- automatický leveling
- s odčítateľnosťou 0,1 mg, pri váživosti do 220 g
- linearita $<\pm$ mg: 0,2
- s dotykovým farebným grafickým displejom
- USB port
- automatický sklený motorizovaný kryt s integrovaným ionizérom na eliminovanie vplyvu el. náboja na vzorku
- aplikácie: prevod jednotiek, stanovenie hustoty, štatistika, váženie v percentách, počítanie
- vážiaca plocha: 85 x 85 mm
- spĺňajú požiadavku legálnej metrológie (typovo schválené)

3.29.2.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Päť analytických váh s internou kalibráciou bolo nainštalovaných do laboratória a príslušným servisným technikom uvedených do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie analytických váh do laboratórnej praxe.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Analytické váhy boli kalibrované a overené legálnou metrológiou a sú využívané na analýzy vzoriek v rámci monitoringu povrchových vôd.

3.30 MULTIPARAMETROVÁ SONDA NA MERANIA V HLĚBKACH

Multiparametrová sonda na merania v hĺbkach, vrátane senzorov

EXO2

- Výrobca, typ: WTW, EXO2

3.30.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- Multiparametrová sonda pre monitorovanie kvality vody, na merania v hĺbkach, vrátane senzorov.
Merania veličín minimálne:
 - pH,
 - vodivosť,
 - rozpustený kyslík
 - hĺbka,
 - chlorofyl-a)

3.30.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Dve multiparametrové sondy pre monitorovanie kvality vody na merania v hĺbkach boli odskúšané v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie prístrojov do laboratórnej praxe.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Prístroj sa využíva na analýzy vzoriek v teréne v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.

3.31 MULTIPARAMETROVÝ KUFRÍKOVÝ TERÉNNY PRÍSTROJ

Multiparametrové digitálne zariadenie na meranie pH, konduktivity a rozpustného kyslíka, pre použitie v teréne. Prístroj dodaný so ako set v kufríku.

Multi 3630 IDS, Set G

- Výrobca, typ: WTW, Multi 3630 IDS, Set G

3.31.1 TECHNICKÉ PARAMETRE

- Multiparametrové digitálne zariadenie na meranie pH, konduktivity a rozpustného kyslíka (optický princíp) pre použitie v teréne
- Prístroj dodaný ako set v kufríku.

3.31.2 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Sedem multiparametrových digitálnych zariadení na meranie pH, konduktivity a rozpustného kyslíka pre použitie v teréne bolo odskúšaných v laboratóriu a príslušným servisným technikom uvedené do chodu. Poverení pracovníci NRL boli na prácu s prístrojmi zaškolení. Toho času prebieha zavedenie prístrojov do laboratórnej praxe.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov s príslušnými pridelenými evidenčnými číslami. Prístroje sa využívajú na stanovenie pH, elektrolytickej vodivosti, rozpusteného kyslíka pri odberoch vzoriek vôd a sú v rámci zabezpečenia kvality QA/QC pravidelne servisované a kontrolované v laboratóriách oddelenia fyzikálnochemickej, anorganickej a rádiochemickej analýzy. Kufříkové multiparametrové terénne prístroje sa využívajú na analýzy vzoriek v teréne v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.

3.32 POMOCNÉ ZARIADENIA A POMÔCKY NA ÚPRAVU VZORIEK A ČISTENIE SKLA

3.32.1 ZOZNAM POMOCNÝCH ZARIADENÍ A POMÔCOK

Termostat s regulovateľnou teplotou, svetlom a trepaním, 2ks

Termostat s regulovateľnou teplotou a svetlom, 2ks

Termostat s regulovateľnou teplotou, 1ks

Autokláv, 2ks

Centrifúga - typ I, 1ks

Centrifúga typ II, 1ks

Sklokeramická platňa, 6ks

Vodný kúpeľ - typ I, 2ks

Recipročná trepačka, 1ks

Ultrazvuková vaňa - typ I, 2ks

Ultrazvuková vaňa - typ II, 3ks

Inkubátor pre hybridizáciu, 1ks

Germicídny žiarič, 2ks

Jednotka na čistenie vody - princíp RO, 1ks

Automatická umývačka laboratórneho skla, 2ks

Jednotka na prípravu ultračistej vody, 2ks

Jednotka na prípravu ultračistej vody s UV, 1ks

Lyofilizátor, 1ks

Homogenizátor biologických vzoriek, 2ks

Sušiarne laboratórne - typ I, 1ks

Sušiarne laboratórne - typ II, 2ks

Ohrevné hniezdo, 5ks

Chladnička do laboratória typ 1, 5ks

Chladnička do laboratória typ 2, 2ks

Laboratórne váhy, 1ks

Data projektor FullHD a premietacím plátnom, 2ks

Vákuová pumpa, 10 ks

Magnetické miešadlo, 43ks

Spaľovacia pec, 3ks

Centrifúga - typ III, 3ks

Vodný kúpeľ - typ III, 5ks

Pipetovacia pištoľ, 15ks

Sada automatických pipiet typ I, 1sada

Termoreaktor na skúmavky ku CHSK, 1ks

Automatický odoberák na vzorky s chladením, 1ks
Fotoaparát, 7ks
Profi geodetické GPS viacfrekvenčne spárovaťelné, 2ks
Podvodná kamera, 1ks

3.32.1 DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A ZÁVER

Všetky uvedené pomocné zariadenia boli umiestnené v príslušných laboratóriách NRL a uvedené do chodu dodávateľmi zariadení. Príslušní zodpovední pracovníci za zariadenia boli dodávateľom zaškolení.

Zariadenia boli zavedené do evidenčných kariet prístrojov jednotlivých oddelení NRL s príslušným prideleným evidenčným číslom. Pomocné prístroje a zariadenia sa používajú na odber vzoriek, na dokumentáciu odoberaných vzoriek, dokumentáciu odberových lokalít a odberových habitatov, na prezentáciu pripravovaných k odoberaným vzorkám, na skladovanie vzoriek, na prípravu deionizovanej vody používanej na prípravu roztokov potrebných k analýze vzoriek, na navažovanie činidiel a prípravu roztokov potrebných k analýze vzoriek, na predúpravu vzoriek pred ich samotnou analýzou vzoriek odoberaných v rámci Monitorovania stavu povrchových vôd.