

**ПЕРЕВІРКА КВАЛІФІКАЦІЇ РТ.УА.4.1.2017**  
**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ СТІЧНОЇ ВОДИ**  
**ЗВІТ З ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ –**  
**РАУНД 1 СІЧЕНЬ 2018 (УКР)**

Звіт підготував:	Володимир Новіков
Дата:	26.01.2018
Контакти:	<a href="mailto:vovan.novikov@gmail.com">vovan.novikov@gmail.com</a>

Звіт затвердив:	Наталія Божко
Дата:	26.01.2018
Контакти:	<a href="mailto:smetrology@gmail.com">smetrology@gmail.com</a>
Статус:	Остаточний

Київ-2018

## **1. ЗМІСТ**

1. ЗМІСТ .....	2
2. РЕЗЮМЕ .....	3
3. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ЩОДО ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ .....	3
3.1. СИСТЕМА УПРАВЛІННЯ ЯКІСТЮ .....	3
3.2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКУ, ГОМОГЕННІСТЬ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ .....	3
3.3. ВІДПРАВКА ТА ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ .....	4
3.4. ДОДАТКОВІ ПОСЛУГИ .....	4
3.5. ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦІОNUВАННЯ УЧАСНИКІВ .....	4
4. ОЦІНКА ГОМОГЕННОСТІ ТА СТАБІЛЬНОСТІ .....	5
6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ .....	8
7. Z-ІНДЕКСИ .....	9
8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ .....	10
8.1. Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм <sup>3</sup> .....	10
8.2. Азот амонійний, мг/дм <sup>3</sup> .....	11
8.3. Залізо, мг/дм <sup>3</sup> .....	12
8.4. Мідь, мг/дм <sup>3</sup> .....	13
8.5. Нікель, мг/дм <sup>3</sup> .....	14
8.6. Хром загальний, мг/дм <sup>3</sup> .....	15
9. ЗАЗНАЧЕНІ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ(ДОВІДКОВО) .....	16
10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ .....	17

## **2. РЕЗЮМЕ**

2.1. Метою перевірки кваліфікації по визначеню фізико-хімічних показників стічної води є визначення характеристик функціонування (як наведено в [1]) та підвищення достовірності результатів випробувань.

2.2. Дано перевірка кваліфікації включає використання міжлабораторних порівнянь для підтвердження здатності лабораторій проводити випробування та/або ідентифікації напрямків покращення діяльності.

2.3. Цей звіт з перевірки кваліфікації РТ.UA.4.1.2017 Раунд 1, що відбувся в січні 2018 року є остаточним. Звіт складений згідно вимог ISO\IEC 17043 [1] та Програми РТ.UA.4.1.2017 Раунд 1. Звіт оформленний українською мовою та може бути знайдений в мережі Інтернет за адресою <http://www.metrologyservice.com.ua>

2.4. 12 учасників відзвітували про результати випробування зразків згідно цього раунду. Їх результати представлені в подальших розділах.

2.5. Перелік технічних експертів та/або підрядників цього раунду можуть бути надані Учаснику за вимогою.

2.6. Будь-які обчислення, формули, первинні та проміжні дані, що використані в даному раунді можуть бути надані Учаснику за вимогою, за виключенням конфіденційної інформації щодо інших учасників та інформації, що містить комерційну таємницю.

2.7. Розділ 9 даного звіту вважається довідковим. Розділ сформований на підставі даних, що наводилися Учасниками в Технічному завданні добровільно, на підставі наведених даних не робилися висновки з приводу оцінки результату Учасника.

## **3. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ЩОДО ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ**

### **3.1. СИСТЕМА УПРАВЛІННЯ ЯКІСТЮ**

3.1.1. Функціонуюча система якості ТОВ «Метролоджі сервіс» (далі – Провайдера) відповідає вимогам ISO\IEC 17043:2010[1] та охоплює весь процес перевірки кваліфікації (далі – ПК) для всіх перевірок кваліфікації.

### **3.2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКУ, ГОМОГЕННІСТЬ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ**

3.2.1. Провайдер використовував валідовану процедуру та відповідних технічних експертів і підрядників для відбору, виготовлення, гомогенізації та розділення зразків, що відповідають вимогам Програми перевірки кваліфікації РТ.UA.4.1.2017 Раунд 1. Детальна інформація щодо приготування зразку та гомогенізації не публікується в даному звіті, але може бути надана Учаснику за вимогою. Випробування, що необхідні для доведення (верифікації) гомогенності та стабільності зразків виконуються компетентними підрядними лабораторіями у відповідності до [2-8]. Дані результати з статистичною обробкою публікуються в звіті.

3.2.2. Учасники можуть зв'язуватись з Провайдером для запиту детальної інформації щодо відбору, виготовлення, гомогенізації та розділення зразків, для тих зразків, по яким вони приймали участь. Така інформація може бути надана Учаснику виключно з дотриманням вимог конфіденційності Учасником та якщо дана інформація не може

компрометувати інших Учасників та/або поставити під загрозу виконання вимог конфіденційності щодо інших Учасників та/або є комерційною таємницею.

### **3.3. ВІДПРАВКА ТА ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ**

3.3.1. Зразки для випробування – **вода стічна** були відправлені 15.01.2018р згідно графіку проведення Програми перевірки кваліфікації РТ.UA.4.1.2017 Раунд 1.

3.3.2. Кожен виготовлений та ідентифікований зразок був герметично упакований у РЕТ - пляшку.

3.3.3. Всього 12 учасників з різних регіонів України отримали по одному зразку кожен. 12 учасників відзвітували про результати випробування зразків.

### **3.4. ДОДАТКОВІ ПОСЛУГИ**

3.4.1. Якщо Учасник хоче поради/консультації з приводу функціонування/власних результатів, він має зв'язатися з Провайдером. Провайдер може звернутися (за згодою Учасника) до технічного експерта або до підрядної лабораторії з питаннями Учасника.

### **3.5.ОЦІНЮВАННЯ УЧАСНИКІВ**

#### **ХАРАКТЕРИСТИК**

#### **ФУНКЦІОНУВАННЯ**

3.5.1. Провайдер виражав результати Учасників у вигляді традиційних z-індексів відповідно до [1].

3.5.2. Приписане значення для кожного показника було розраховане як робастне середнє значення результатів випробувань з використанням методу Хьюбера H15 [2,3]

3.5.3. Цільове стандартне відхилення (Стандартне відхилення для оцінки кваліфікації, характеристики функціонування) кожного показника обирається або згідно характеристичного рівняння Гурвіца, стандартного відхилення міжлабораторних експериментів, що наведені в відкритих джералах по сточній воді, стандартного відхилення попередніх раундів перевірок кваліфікації, або стандартного відхилення результатів (робастного стандартного відхилення після вилучення викидів). Вибір робився, опираючись на сучасну практику розрахунків, що застосовується для міжлабораторних експериментів та схем перевірки кваліфікації. В наступних раундах планується постійний перегляд вибраного стандартного відхилення для оцінки кваліфікації.

3.5.4. z-індекси визнані задовільними, якщо  $|z| \leq 2$ . z-індекси визнані сумнівними, якщо  $2 < |z| \leq 3$  (позначено жовтим в таблицях). Якщо  $|z| \geq 3$ , результати розглядаються як незадовільні (позначені червоним в таблицях). Розрахунки були зроблені згідно [1,3,5].

3.5.5. Частина учасників надавала результати у вигляді менше певної концентрації. Даний результат оцінювався провайдером. Дані результати позначені \* в таблиці z-індексів. По учаснику №9 всі результати оцінювались за допомогою z-індексів.

3.5.6. В даному раунді тільки 5% всіх результатів визнані незадовільними.

## 4. ОЦІНКА ГОМОГЕННОСТІ ТА СТАБІЛЬНОСТІ

4.1. Зразки оцінювалися на гомогенність та стабільність після змішування та пакування шляхом відбирання семи зразків матеріалу випадковим чином з усіх приготуваних. Всі ці зразків були випробувані за умов повторюваності, оскільки тільки 20 зразків було виготовлено згідно[7]. Всі зразки для випробувань стабільності і для випробування гомогенності зберігалися у відповідних умовах в період підготовки та звітування по цьому раунду, імітуючи умови транспортування до учасників не більше двох діб. Таким чином, зважаючи на специфіку зразку, стабільність була доведена тільки в момент дослідження всіма учасниками.

4.2. Статистичний аналіз отриманих даних про гомогенність та стабільність проводився з використанням критерію Кохрена ‘C’ та тесту аналітичної дисперсії(analytical variance test) для ‘достатньої гомогенності’ (‘sufficient homogeneity’) згідно [3,4].

4.3. Достатня гомогенність була підтверджена по кожному показнику згідно Програми у виготовлених зразках, окрім нікелю, мг/дм<sup>3</sup> та хрому, мг/дм<sup>3</sup>.

### 4.4. Робочий приклад для Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм<sup>3</sup>

Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм <sup>3</sup>					
Дослідження гомогенності/Homogeneity test					
Аналіз викидів за тестом Кохрана(С-тест)/Cohran's C test for outliers					
<b>Номер зразку/ Sample number</b>					
Result A	Результат/ Result B	Average	SD <sup>2</sup>		
1	84,00	84,00	84,00	0,0000	
2	92,00	92,00	92,00	0,0000	
3	100,00	92,00	96,00	32,0000	
4	84,00	84,00	84,00	0,0000	
5	92,00	92,00	92,00	0,0000	
6	100,00	92,00	96,00	32,0000	
7	84,00	84,00	84,00	0,0000	
Mean	89,714		Worst pair	32,0000	
Max	100,00		SUM of SD <sup>2</sup>	64,0000	
Min	84,00		C	0,5000	
			Ccr, 5%	0,602	
			Ccr, 1%	0,718	
			Conclusion		
				5% PASS	
				1% PASS	
<b>Remarks</b>					
1. Cochran's C test is described in ISO 5727-2 and FAPAS protocol, sixth edition, 2002					
2. Test for 'sufficient homogeneity' is performed according to FAPAS protocol, sixth edition, 2002					
Аналіз на 'достатню однорідність'/Test for 'sufficient homogeneity'					
<b>Номер зразку/ Sample number</b>					
Result A	Результат/ Result B	SUM	Difference <sup>2</sup>	Source of σ <sup>2</sup> value to use	
1	84,00	84,00	168,00	0,0000	Use(write '1') Source
2	92,00	92,00	184,00	0,0000	C>13.8%, HORWITZ
3	100,00	92,00	192,00	64,0000	120ppb<C<13.8%, HORWITZ
4	84,00	84,00	168,00	0,0000	C<120 ppb
5	92,00	92,00	184,00	0,0000	MASS NEGATIVE POWER FOR HORWITZ EQUATION(%=2,
6	100,00	92,00	192,00	64,0000	2
7	84,00	84,00	168,00	0,0000	SD
			128,0000	1 Other trial SD	17,2020
Mean	89,714			Target SD chosen	17,2020
Max	100,00			σ <sup>2</sup> all	26,631792
Min	84,00			Replicates	7
Analytica	9,1429	SD	5,8102	F1	2,1
Sanal	3,0237	RSDR	6,4763	F2	1,43
Ssums	124,9524			Critical value	69,0010
MSb	62,4762			Between sample variance S <sup>2</sup> sam	26,6667
Between	26,6667			Sufficient homogeneity test	PASS

#### 4.5. Дані для всіх показників

	Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм <sup>3</sup>	Азот амонійний, мг/дм <sup>3</sup>	Залізо, мг/дм <sup>3</sup>	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>
<b>Гомогенність та стабільність</b>				
<b>С-тест "Кохрана"</b>				
Critical value(5%,10pairs)=0,602	0,5000	0,4091	0,34770115	0,347701
Mean Result	89,7143	11,4857	0,02857143	0,028571
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS
<b>Analytical variance test(тест аналітичної дисперсії)</b>				
S <sup>2</sup> anal	9,1429	0,1414	0,00002486	0,000025
Sanal	3,0237	0,3761	0,00498569	0,004986
S <sup>2</sup> sample	26,6667	0,0049	0,00001936	0,000019
$\sigma_p$	17,2020	2,3200	0,00610000	0,006100
$\sigma_p$ source	Trial SD	Other Trial	Other Trial	Other Trial
$\sigma^2$ all	26,6318	0,4844	0,00000335	0,000003
Critical value	69,0010	1,2195	0,00004258	0,000043
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS

## 5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ

	Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм <sup>3</sup>	Азот амонійний, мг/дм <sup>3</sup>	Залізо, мг/дм <sup>3</sup>	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	Нікель, мг/дм <sup>3</sup>	Хром загальний, мг/дм <sup>3</sup>
К-ть результатів	11	12	12	9	8	8
Кількість  z >3	0	1	0	1	1	0
Кількість  z >3, %	0,000	8,333	0,000	11,1111	12,5000	0,0000
Середнє	74,323	8,710	0,272	0,0230	0,0093	0,0033
Min	30,100	1,000	0,157	0,0045	0,0017	0,0010
Max	103,020	11,950	0,420	0,0744	0,0300	0,0078
SD(Стандартне відхилення)	21,361	3,027	0,080	0,0249	0,0100	0,0021
Median(Медіана)	72,000	9,160	0,251	0,0111	0,0046	0,0030
Robust mean(Робастне середнє)	76,367	9,285	0,264	0,0192	0,0074	0,0029
Robust SD(Робастне SD)	17,202	1,763	0,060	0,0143	0,0056	0,0012
SD з іншого міжлаб. експ.	21,380	2,320	0,064	0,0061	0,0050	0,0026
SD з рівняння Гурвіца	0,159	0,128	0,055	0,0032	0,0026	0,0017
Цільове SD(відхилення перевірки	17,202	2,320	0,064	0,0061	0,0050	0,0026
Джерело цільового SD	Trial SD	Other Trial	Other Trial	Other Trial	Other Trial	Other Trial

## 6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ

Номер лабораторії	Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм <sup>3</sup>	Азот амонійний, мг/дм <sup>3</sup>	Залізо, мг/дм <sup>3</sup>	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	Нікель, мг/дм <sup>3</sup>	Хром загальний, мг/дм <sup>3</sup>
1	67,52	8,32	0,25			
2	72,0	8,68	0,31			
3	103,02	9,70	0,26	0,0045	0,0017	0,0029
4	30,10	5,13	0,18	<0,02	0,0025	<0,02
5	70	8,98	0,42	0,007	0,03	0,003
6	71,37	11,54	0,22	0,007	0,004	0,002
7	81,9	8,90	0,25			
8	90	9,34	0,251	0,0313	0,0046	0,0078
9	90	11,50	0,31	0,026	0,01	<0,001
10		1	0,41	0,0744		
11	47,04	11,95	0,1565	0,0111	0,0126	0,0036
12	94,6	9,48	0,25	<0,02	<0,05	0,003

## 7. Z-ІНДЕКСИ

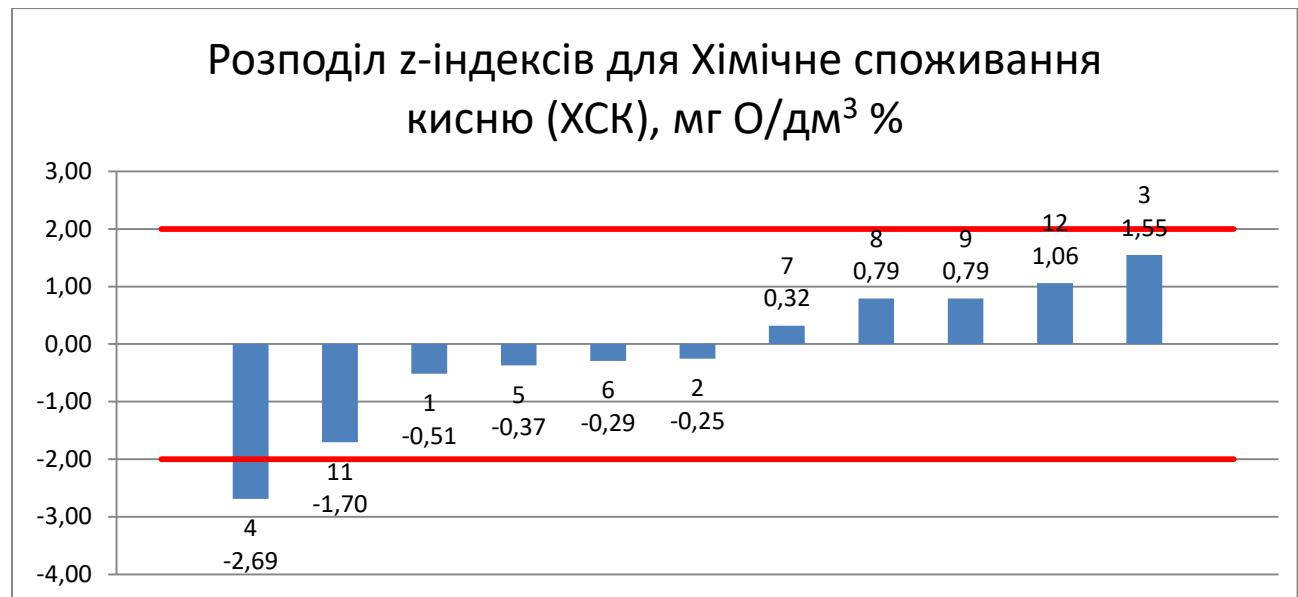
Номер лабораторії	Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм3	Азот амонійний, мг/дм3	Залізо, мг/дм3	Мідь, мг/дм3	Нікель, мг/дм3	Хром загальний, мг/дм3
1	-0,51	-0,42	-0,22			
2	-0,25	-0,26	0,72			
3	1,55	0,18	-0,06	-2,40	-1,13	0,00
4	-2,69	-1,79	-1,31	*	-0,97	*
5	-0,37	-0,13	2,44	-1,99	4,53	0,04
6	-0,29	0,97	-0,69	-1,99	-0,67	-0,35
7	0,32	-0,17	-0,22			
8	0,79	0,02	-0,20	1,99	-0,55	1,87
9	0,79	0,95	0,72	1,12	0,53	-0,73
10		-3,57	2,28	9,06		
11	-1,70	1,15	-1,68	-1,32	1,05	0,27
12	1,06	0,08	-0,22	*	*	0,04

Примітка.

- Червоним в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає незадовільними.
- Жовтим в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає сумнівними.
- \* - Провайдер вважає результат задовільним, оцінювання z-індексу не проводилось.
- Пусте поле – Участник не надав результату по даному показнику, Провайдер оцінювання не проводив.

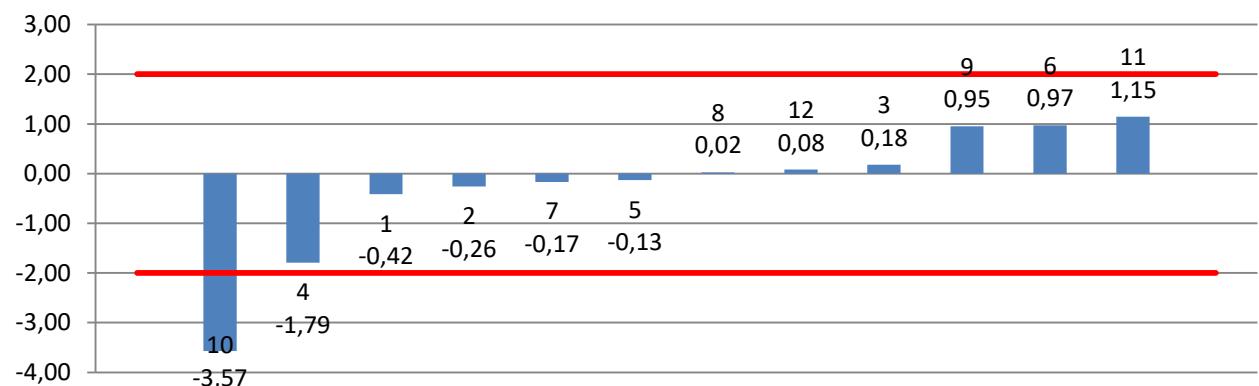
## 8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.

### 8.1. Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм<sup>3</sup>

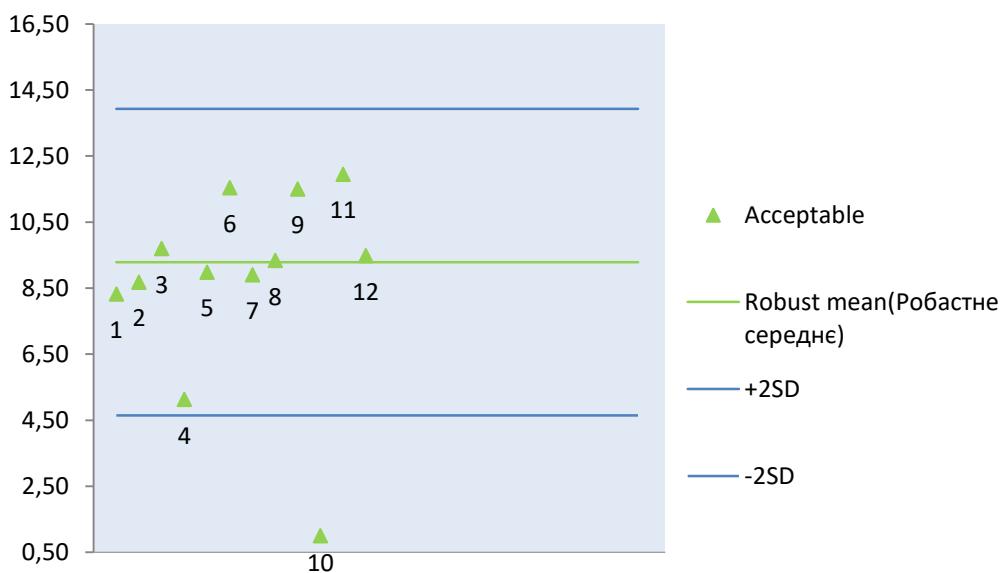


## 8.2. Азот амонійний, мг/дм<sup>3</sup>

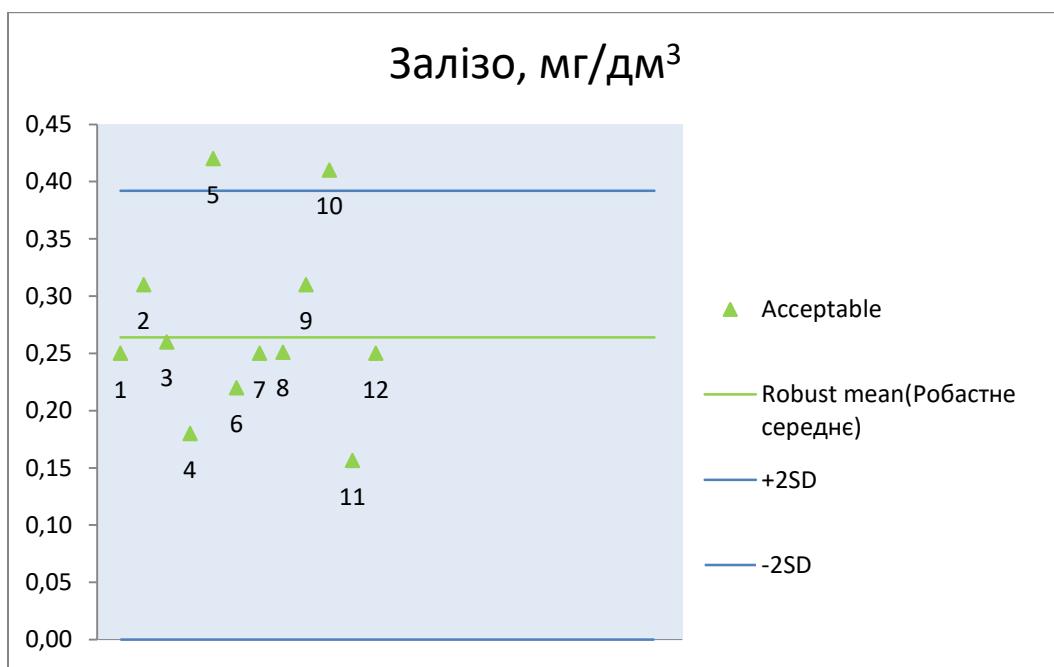
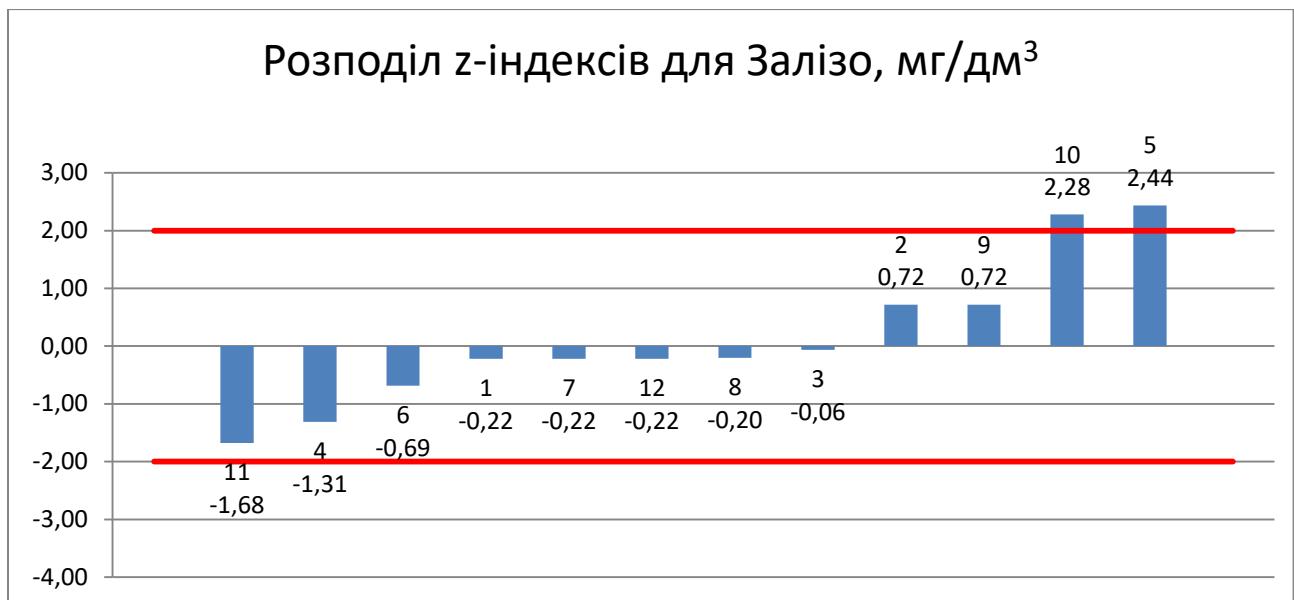
Розподіл z-індексів для Азот амонійний, мг/дм<sup>3</sup>



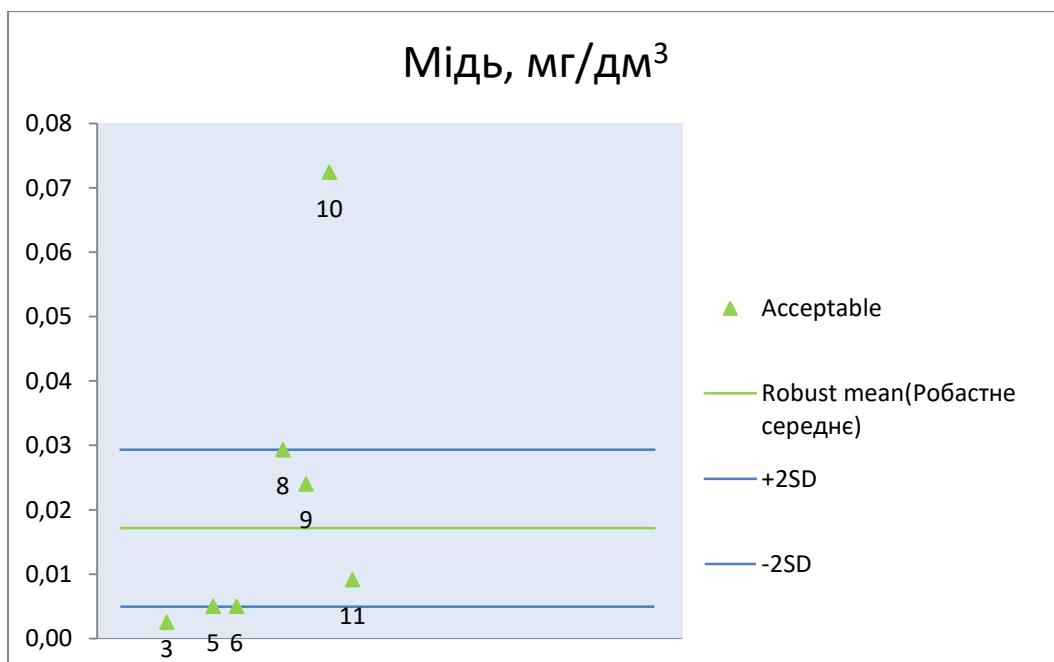
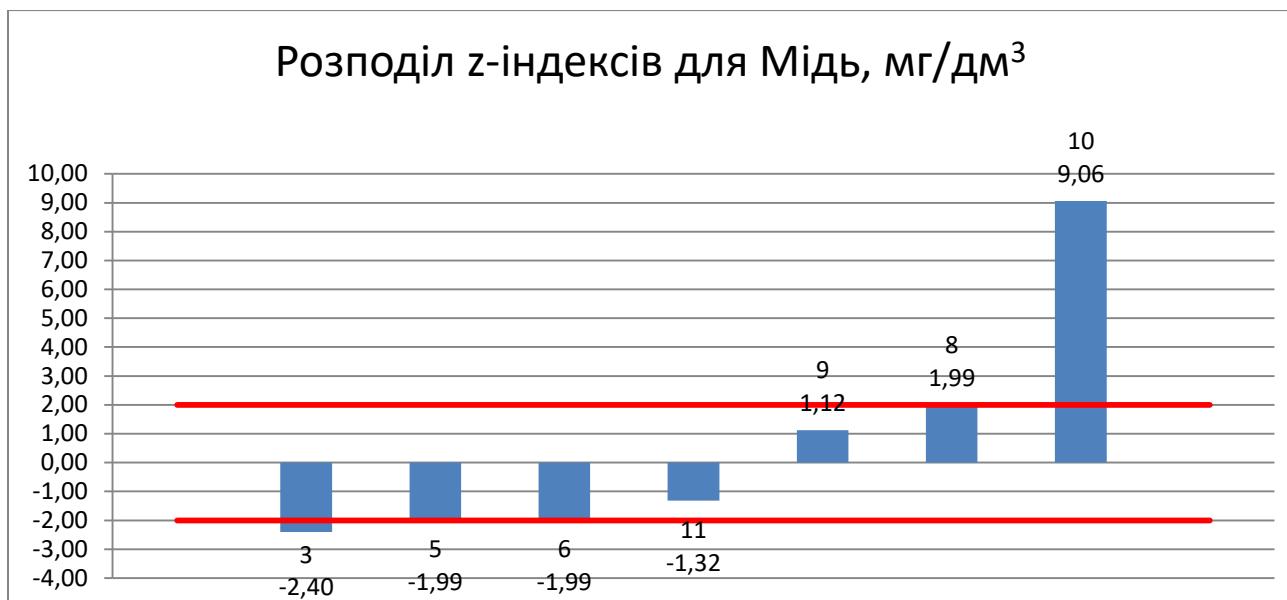
Азот амонійний, мг/дм<sup>3</sup>



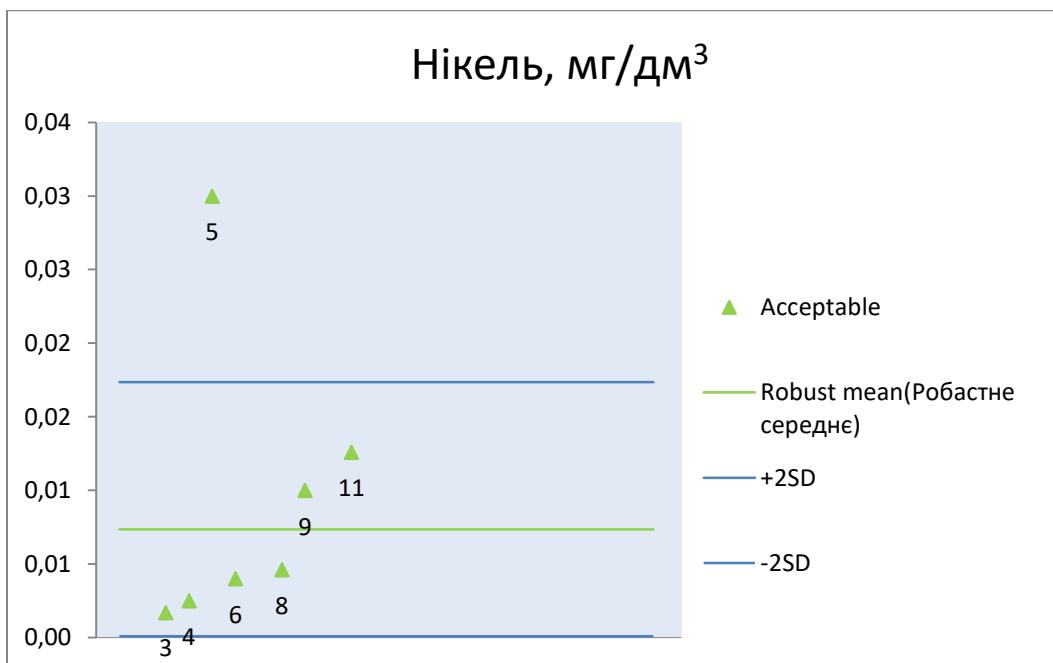
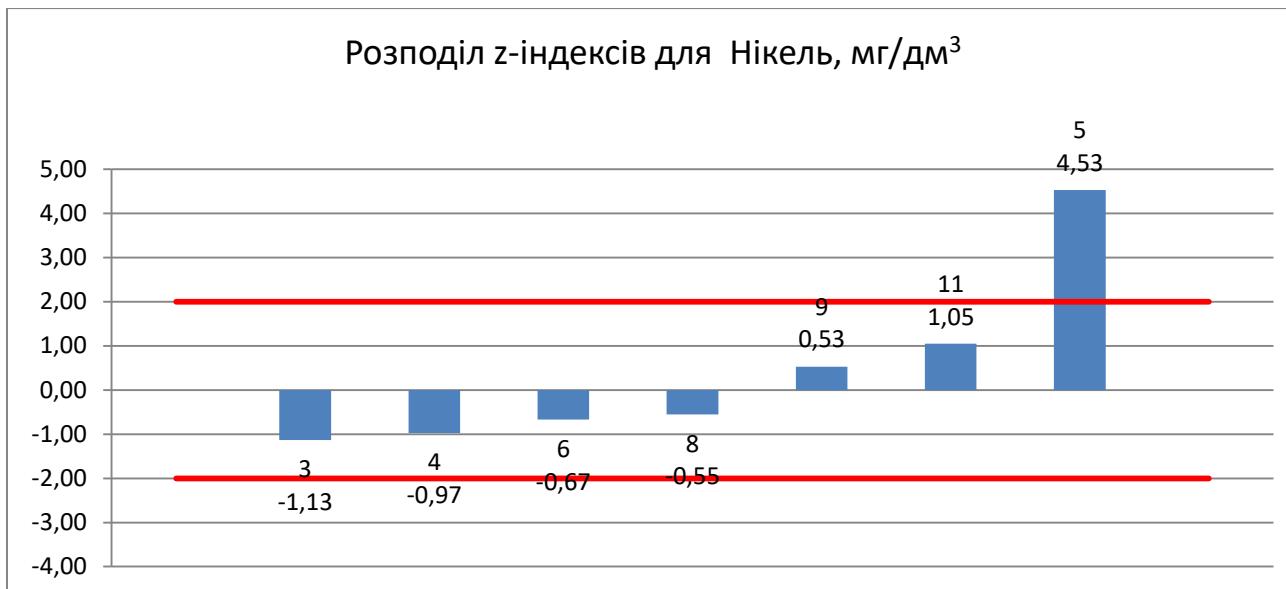
### 8.3. Залізо, мг/дм<sup>3</sup>



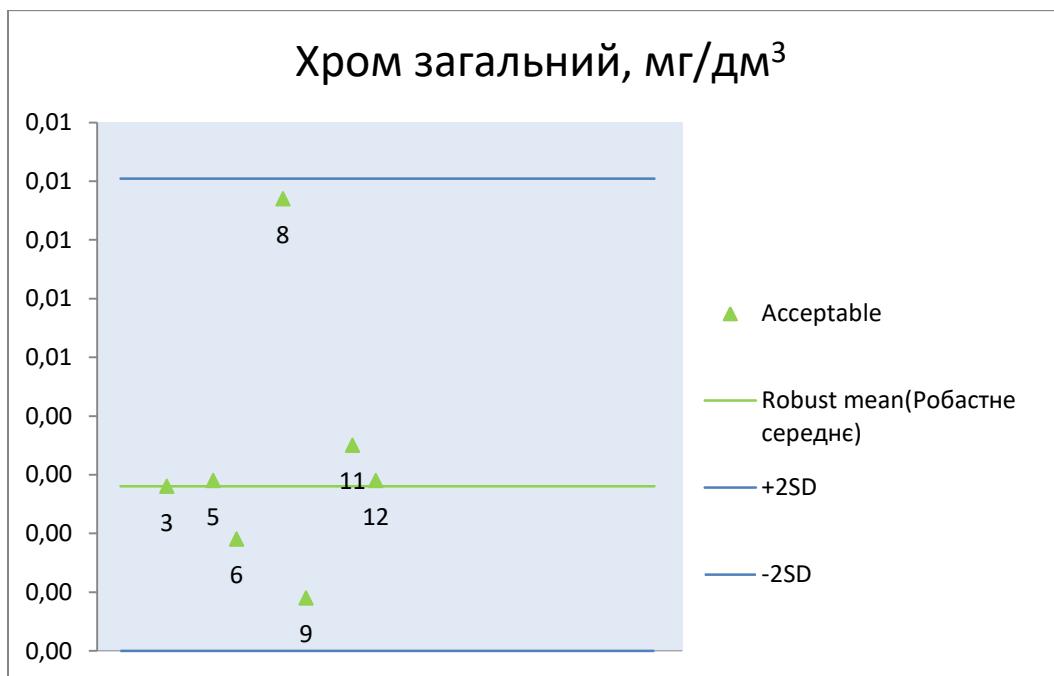
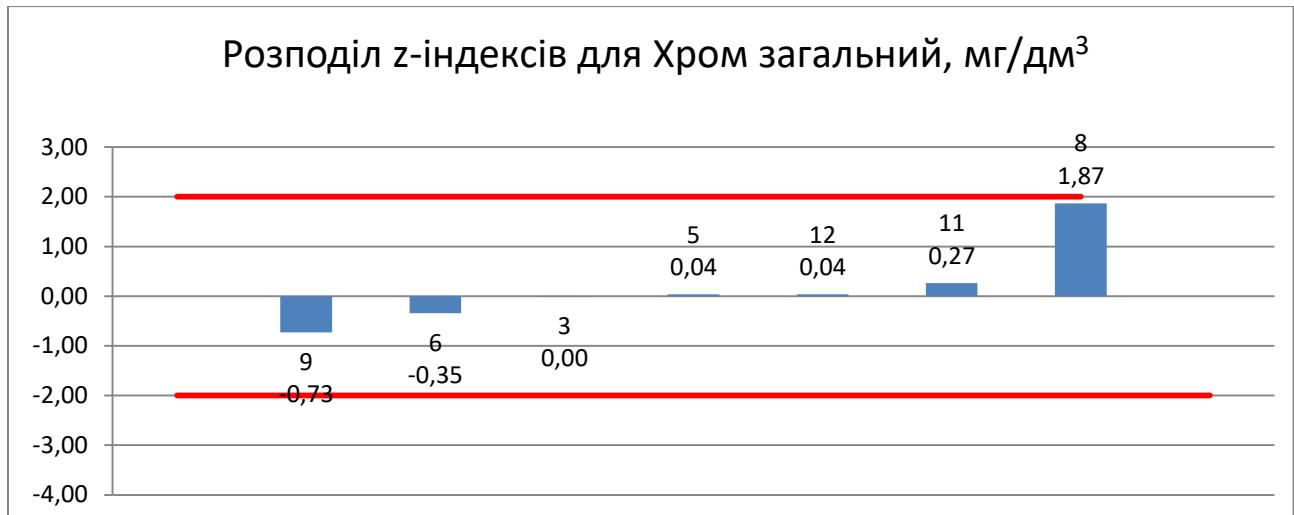
#### 8.4. Мідь, мг/дм<sup>3</sup>



## 8.5. Нікель, мг/дм<sup>3</sup>



## 8.6. Хром загальний, мг/дм<sup>3</sup>



## 9. ЗАЗНАЧЕНИ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ(ДОВІДКОВО)

Номер лабораторії	Хімічне споживання кисню (ХСК), мг О/дм3	Азот амонійний, мг/дм3	Залізо, мг/дм3	Мідь, мг/дм3	Нікель, мг/дм3	Хром загальний, мг/дм3
1	Біхроматна окиснюваність*	3 реактивом Несслера	Фотометричний			
2	"Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань хімічного споживання кисню (ХСК) спектрофотометричним методом" за допомогою квантитивних тестів МВВ №081/12-1647-09	"Поверхневі підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотоколориметричним методом з реактивом Несслера" МВВ №081/12-0106-03	"Поверхневі підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданидом" МВВ №081/12-0175-15			
3	КНД 211.1.4.021-95	МВВ 081/12-0106-03	КНД 211.1.4.034-95	МВВ 081/12-0648-09	МВВ 081/12-0649-09	МВВ 081/12-0652-09
4	Волюметричний КНД 211.1.4.021-95	Фотометричний ГОСТ 4192-82	AAS - Flame ГОСТ 30178-96; ГОСТ 4011-72	AAS - Flame МВВ 081/12-0648-09; ГОСТ 33537-2015(ISO 8288:1986) ГОСТ 30178-96;	AAS - Flame МВВ 081/12-0648-09; ГОСТ 33537-2015(ISO 8288:1986) ГОСТ 30178-96;	AAS - Flame ГОСТ 31956-2013;
5	МВВ 081/12-0136-04	з реактивом Несслера	Фотометричний метод	МВВ 081/12-0648-09 атомно-абсорбційний з полуменевою атомізацією	МВВ 081/12-0649-09 атомно-абсорбційний з полуменевою атомізацією	Атомно-абсорбційний метод
6	МВВ №081/12-0901-14 Методика измерений бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флюорат-02-ЗМ"	МВВ №081/12-0106-03 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотоколориметричним методом з реактивом Несслера.	МВВ №081/12-0175-05 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданидом.	ДСТУ ISO 11885:2005 якість води Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою	ДСТУ ISO 11885:2005 якість води Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою	ДСТУ ISO 11885:2005 якість води Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою
7	МВВ 081/12-0901-14 аналізатор рідини "Флюорат"	МВВ 081/12-0106-03 з реактивом Несслера	КНД 2 11.1.4.040-95			
8	Арбітражний метод	з реактивом Несслера	з роданидом амонія	атомна абсорбція ел-терм	атомна абсорбція ел-терм метод	атомна абсорбція ел-терм метод
9	КНД 211.1.4.021-95	КНД 211.14.030-95	ДСТУ ISO 15586:2012	ДСТУ ISO 15586:2012		ДСТУ ISO 15586:2012
10		Фотоколориметрія. КНД 211.1.4.030-95.	Фотоколориметрія. КНД 211.1.4.034-95	Вольтамперометрія. МВВ 081/12-4631-00		
11	КНД 211.1.4.021-95	МВВ 081/12-0106-03	Атомно-емісійні методи	Атомно-емісійні методи	Атомно-емісійні методи	Атомно-емісійні методи
12	МВВ 081/12-0901-14 на аналізаторі рідини "Флюорат"	РНД 04-05-2002 з реактивом Несслера	КНД 211.1.4.034-95 Фотометричний	КНД 211.1.4.035-95 Фотометричний	МВВ 081/12-0178-05 Фотометричний	МВВ 081/12-0114-03 Фотометричний

## **10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ**

1. ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment -- General requirements for proficiency testing
2. Analytical Methods Committee, Robust Statistics – How not to reject outliers Part 1. Basic Concepts, Analyst, 1989, 114, 1693-1697
3. FOOD ANALYSIS PERFORMANCE ASSESSMENT SCHEME (FAPAS). Protocol for the organization and analysis of data, sixth edition, 2002.
4. Fearn, T. and Thompson, M, A new test for ‘sufficient homogeneity’, Analyst, 2001, 126, 1414-1417
5. ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
6. ISO Guide 35:2006 Reference materials -- General and statistical principles for certification
7. ILAC Discussion Paper on Homogeneity and Stability Testing, April 2008.
8. ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers