



Божко Наталія
"19" листопада 2018

ПЕРЕВІРКА КВАЛІФІКАЦІЇ РТ.УА.4.1.2017
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ СТІЧНОЇ ВОДИ
ЗВІТ З ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ –
РАУНД 2 ЛИСТОПАД 2018 (УКР)

Звіт підготував:	Володимир Новіков
Дата:	19.11.2018
Контакти:	vovan.novikov@gmail.com
Звіт затвердив:	Наталія Божко
Дата:	19.11.2018
Контакти:	smetrology@gmail.com
Статус:	Остаточний

Київ-2018

ЗМІСТ

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 ФУНКЦІОНУВАННЯ УЧАСНИКІВ.....	4
4. ОЦІНКА ГОМОГЕННОСТІ ТА СТАБІЛЬНОСТІ.....	4
5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ.....	7
6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ.....	8
7. Z-ІНДЕКСИ.....	9
8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕКСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.	10
8.1. Завислі речовини, мг/дм ³	10
8.2. Сухий залишок, мг/дм ³	11
8.3. Фосфати, мг/дм ³	12
8.4. Сульфати, мг/дм ³	13
8.5. Хлориди, мг/дм ³	14
9. ЗАЗНАЧЕНІ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ (ДОВІДКОВО)	15
10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ	17

2. РЕЗЮМЕ

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

2.2. Дана 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 PT.UA.4.1.2017 Раунд 2, що відбувся в листопаді 2018 року є остаточним. Звіт складений згідно вимог ISO\IEC 17043 [1] та Програми PT.UA.4.1.2017 Раунд 2. Звіт оформлений українською мовою та може бути знайдений в мережі Інтернет за адресою <http://www.metrologyservice.com.ua>

2.4. 14 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 – Провайдер) 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 PT.UA.4.1.2017 Раунд 2. 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 05.11.2018р згідно графіку проведення Програми перевірки кваліфікації РТ.УА.4.1.2017 Раунд 2.

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

3.3.3. Всього 14 учасників з різних регіонів України отримали по одному зразку кожен. 14 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 ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦІОНУВАННЯ УЧАСНИКІВ

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 обиралось або згідно характеристичного рівняння Гурвіца, стандартного відхилення міжлабораторних експериментів, що наведені в відкритих джерелах по стічній 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].

3.5.6. В даному раунді немає результатів, які Провайдер вважає незадовільними, в раунді 1 таких результатів було 5%.

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

4.5. Дані для всіх показників

	Завислі речовини, мг/дм3	Сухий залишок, мг/дм3	Фосфати, мг/дм3	Сульфати, мг/дм3	Хлориди, мг/дм3
Homogeneity and stability(Гомогенність та стабільність)					
Cohran's 'C' test(С-тест "Кохрана")					
Critical value(5%,7pairs)=0,7271	0,4468	0,6477	0,6080	0,3979	0,0000
Mean Result	18,8143	608,2857	6,8686	62,0443	88,1886
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS
Analytical variance test(тест аналітичної дисперсії)					
S ² anal	1,6371	81,5886	0,0057	2,1743	0,0000
S _{anal}	1,2795	9,0326	0,0754	1,4745	0,0000
S ² sample	7,3295	2058,6305	0	4,3583	0,0077
σ _p	5,7760	105,0000	0,9080	8,5650	1,7975
σ _p source	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Horwitz
σ ² all	3,0026	992,2500	0,0742	6,6023	0,2908
Critical value	8,6466	2200,3967	0,1640	16,9741	0,6106
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ

	Завислі речовини, мг/дм ³	Сухий залишок, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³
К-ть результатів	12	14	13	14	14
Кількість z > 3	0	0	0	0	0
Кількість z > 3, %	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Середнє	20,703	589,050	7,028	70,001	99,257
Min	14,000	490,000	6,000	54,500	88,200
Max	33,100	702,000	8,810	88,060	109,900
SD(Стандартне	5,776	52,707	0,968	9,631	5,678
Median(Медіана)	19,000	595,350	6,600	69,550	99,900
Robust	20,282	590,452	6,996	69,910	99,438
Robust SD(Робастне	4,911	35,349	0,908	8,565	4,472
SD з методу(з	2,054	N/A	383,500	0,979	28,900
SD з рівняння Гурвіца	4,462	36,154	0,835	5,902	7,961
Цільове	5,776	105,000	0,908	8,565	7,961
Source of target SD	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Horwitz

6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ

Номер лабораторії	Завислі речовини, мг/дм ³	Сухий залишок, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³
1		490,00		75,70	100,06
2	33,10	608,00	6,73	67,11	93,95
3	24,80	584,00	6,11	82,71	97,64
4		493,00	7,80	78,80	90,00
5	14,00	590,00	8,81	65,65	109,90
6	15,00	599,00	6,00	70,00	103,47
7	15,60	602,00	6,46	60,50	88,20
8	18,00	558,00	6,60	68,40	98,00
9	17,30	596,70	8,37	54,50	103,80
10	25,00	616,00	6,51	70,20	103,20
11	22,13	594,00	6,50	74,38	98,68
12	26,80	632,00	7,15	54,91	99,74
13	20,00	582,00	6,03	88,06	101,96
14	16,70	702,000	8,300	69,100	101,00

7. Z-ІНДЕКСИ

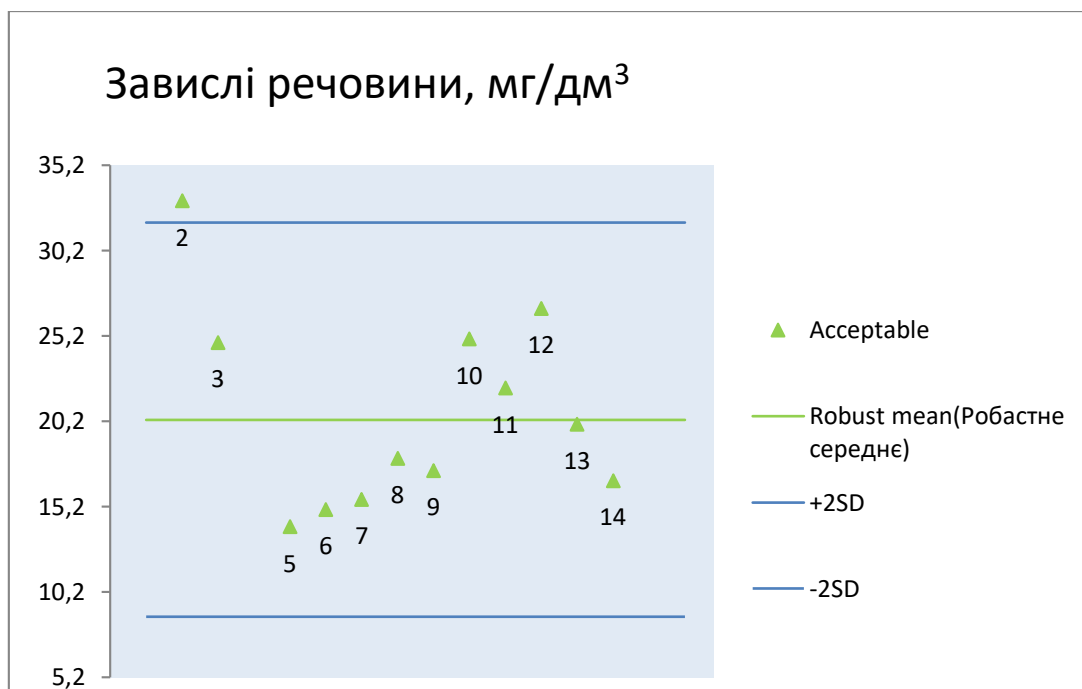
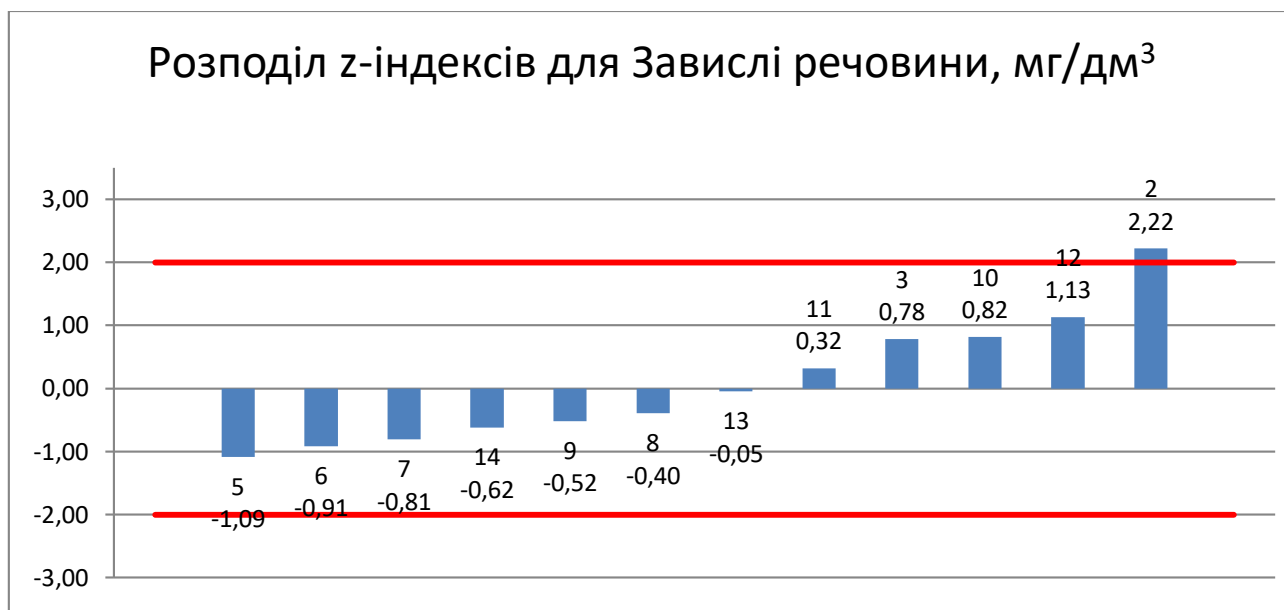
Номер лабораторії	Завислі речовини, мг/дм ³	Сухий залишок, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³
1		-0,96		0,68	0,08
2	2,22	0,17	-0,29	-0,33	-0,69
3	0,78	-0,06	-0,98	1,49	-0,23
4		-0,93	0,89	1,04	-1,19
5	-1,09	0,00	2,00	-0,50	1,31
6	-0,91	0,08	-1,10	0,01	0,51
7	-0,81	0,11	-0,59	-1,10	-1,41
8	-0,40	-0,31	-0,44	-0,18	-0,18
9	-0,52	0,06	1,51	-1,80	0,55
10	0,82	0,24	-0,54	0,03	0,47
11	0,32	0,03	-0,55	0,52	-0,10
12	1,13	0,40	0,17	-1,75	0,04
13	-0,05	-0,08	-1,06	2,12	0,32
14	-0,62	1,06	1,44	-0,09	0,20

Примітка.

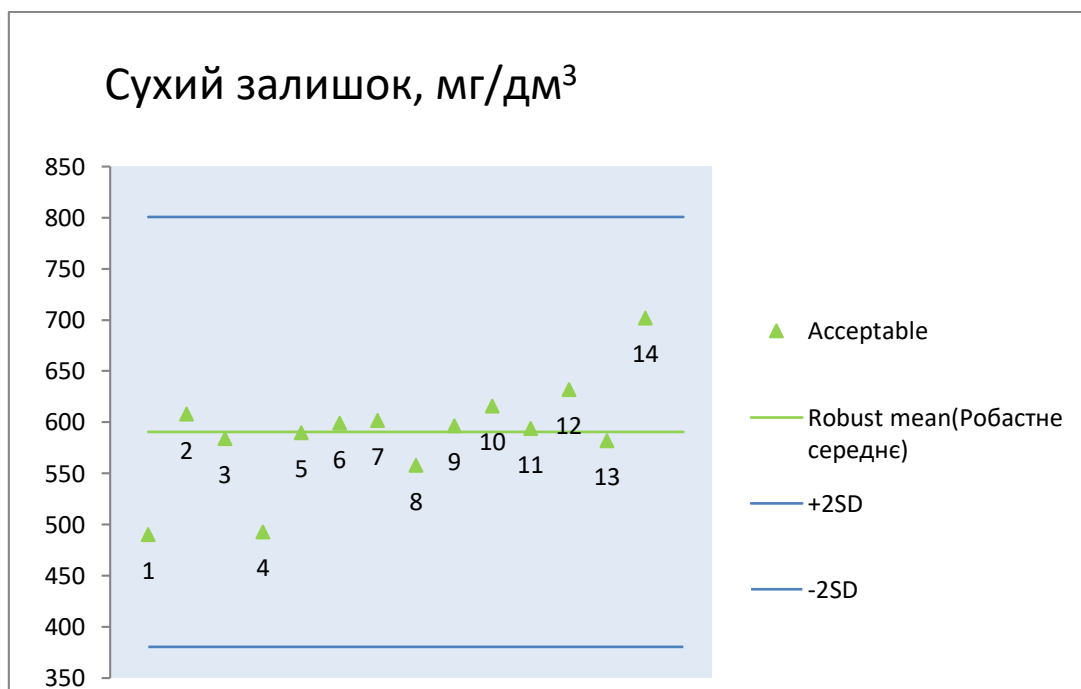
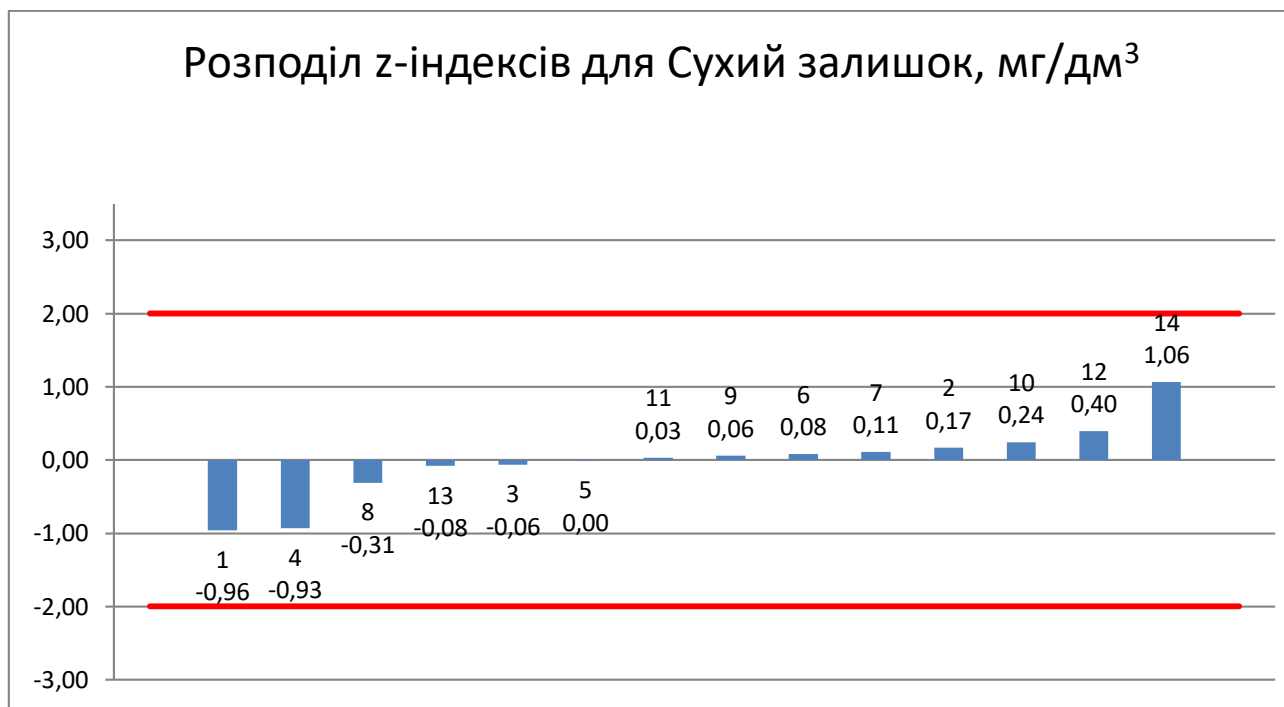
1. Жовтим в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає сумнівними.
2. Зеленим в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає задовільними.
3. Пусте поле – Учасник не надав результату по даному показнику, Провайдер оцінювання не проводив.

8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕКСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.

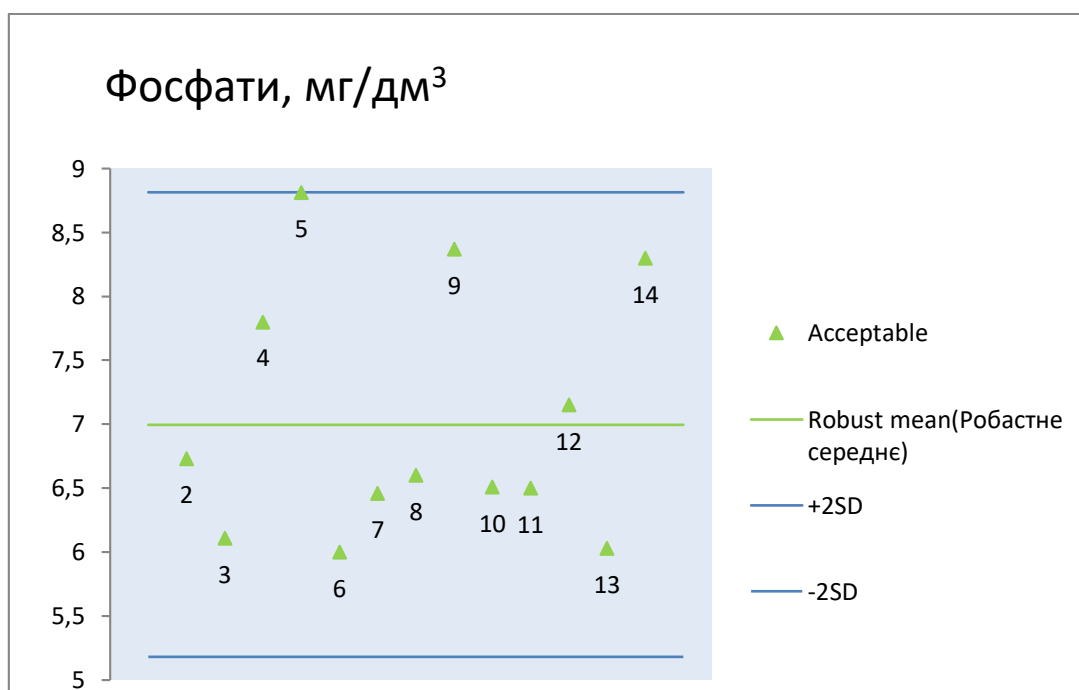
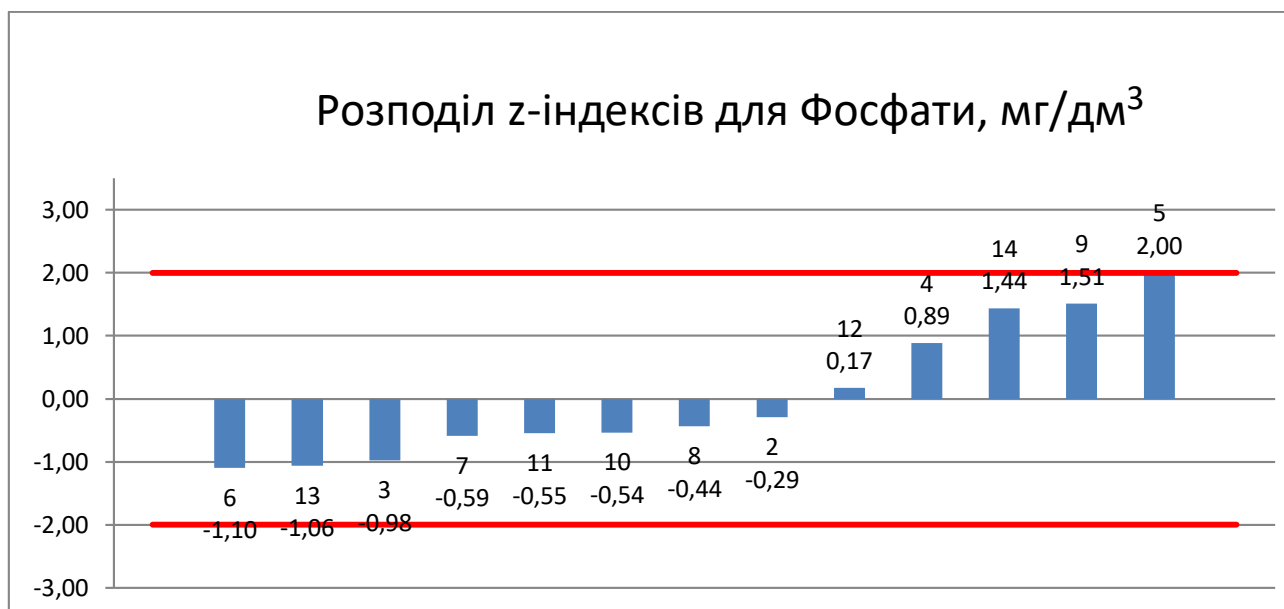
8.1. Завислі речовини, мг/дм³



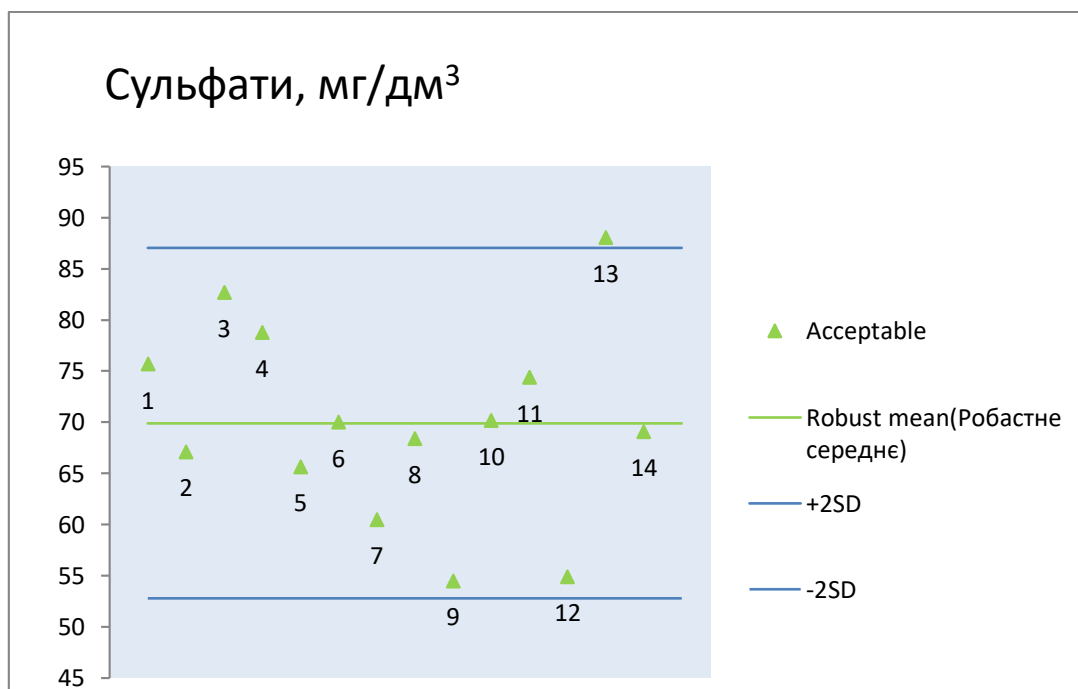
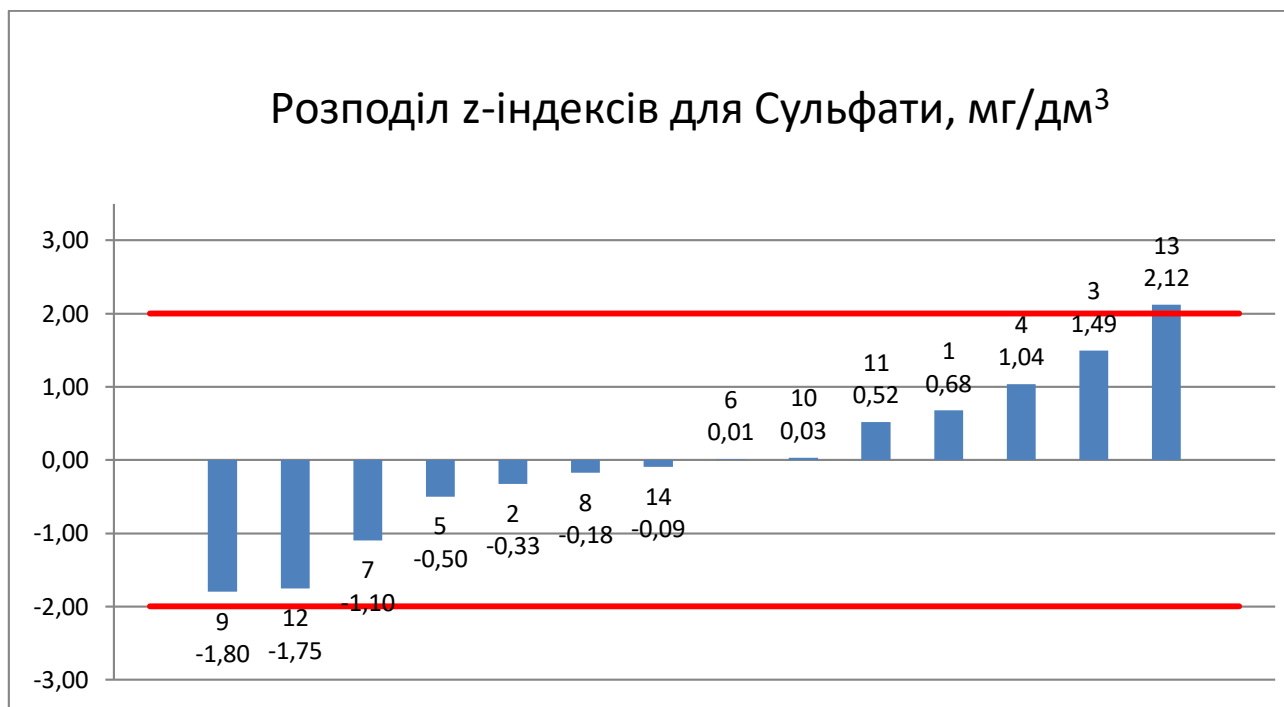
8.2. Сухий залишок, мг/дм³



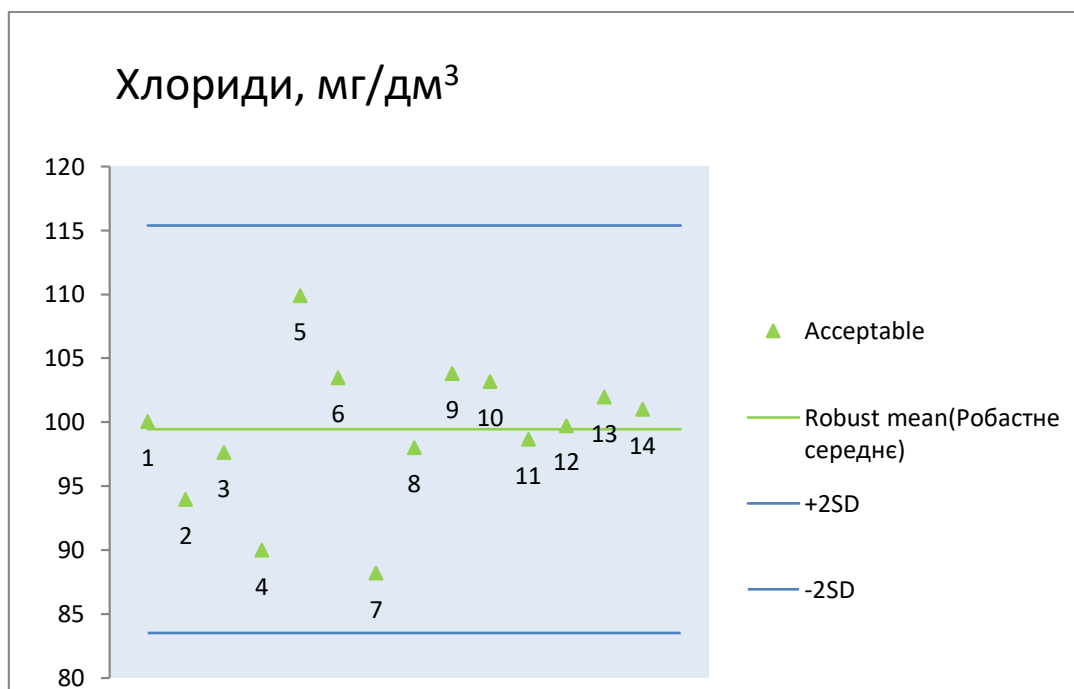
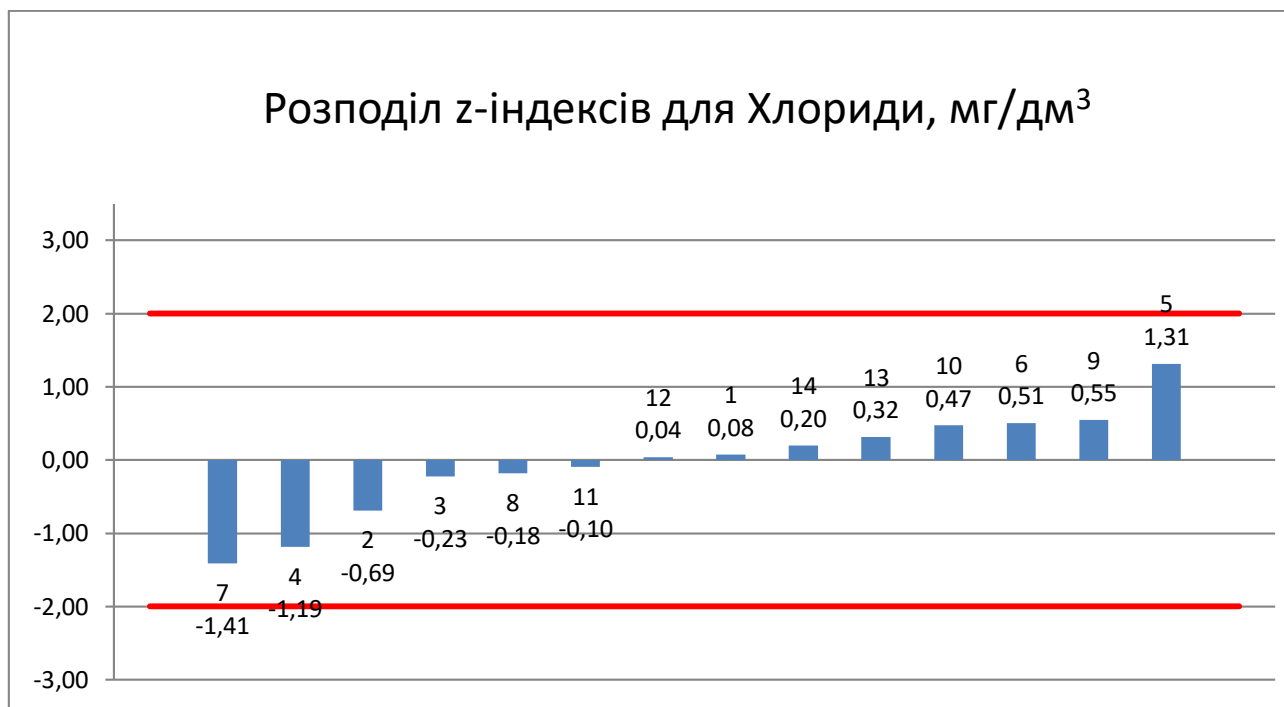
8.3. Фосфати, мг/дм³



8.4. Сульфати, мг/дм³



8.5. Хлориди, мг/дм³



9. ЗАЗНАЧЕНІ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ (ДОВІДКОВО)

Номер лабораторії	Завислі речовини, мг/дм3	Сухий залишок, мг/дм3	Фосфати, мг/дм3	Сульфати, мг/дм3	Хлориди, мг/дм3
1	-	ГОСТ 18164-72	-	ГОСТ 4389-72	ГОСТ 4245-72
2	КНД 211.1.4.039-95	МВВ № 081/12-0109-03	МВВ № 081/12-0879-13	МВВ 081/12-0007-01	МВВ № 081/12-0653-09
3	Випарювання вологи	Випарювання вологи	Фотометрія	Фотометрія	Титриметрія
4		ГОСТ 26449.1-85	МВВ 081/12-0005-01	МВВ 081/12-0177-05	МВВ 081/12-0653-09
5	КНД 211.1.4.039-95 Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах	МВВ № 081/12-0109-03 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика визначення масової концентрації сухого залишку (розчинених речовин) гравіметричним методом	КНД 211.1.4.043-95 Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах. МВВ 081/12-0005-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом.	МВВ 081/12-0007-01 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації сульфатів гравіметричним методом.	МВВ 081/12-0653-09 Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів титриметричним методом.
6	КНД 211.1.4.039-95	МВВ 081/12-0109-03	МВВ 081/12-0879-13	КНД 211.1.4.026-95	МВВ 081/12-0653-09
7	Фільтрування через мембранний фільтр № 6 500 мл стічної води	Випарювання 250 мл профільтрованої води, висушування остатку при 105 С	Фотометричний метод	Гравіметричний метод	Аргентометричне титрування
8	КНД 211.1.4.039-95	кондуктометричний	МВВ081/12-0005-01	КНД 211.1.4.026-95	КНД 211.1.4.037-95
9	КНД 211.1.4.039-95	МВВ 081/12-0109-03	МВВ 081/12-0005-01	МВВ 081/12-0007-01	МВВ 081/12-0004-01
10	КНД 211.1.4.039-95	КНД 211.1.4.042-95	РНД 09-05-2002	КНД 211.1.4.026-95	РНД 14-05-2002
11	КНД 211.1.4.039-95	МВВ 081/12-0109-03 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика визначення масової концентрації сухого залишку (розчинених речовин) гравіметричним методом.	МВВ 081/12-0005-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом.	МВВ 081/12-0177-05 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації сульфатів титриметричним методом.	МВВ 081/12-0653-09 Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів титриметричним методом.
12	КНД 211.1.4.039-95 "Методика гравіметричного визначення завислих речовин в природних і стічних водах"	МВВ№081/12-0109-03. Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика визначення масової концентрації сухого залишку (розчинених речовин) гравіметричним методом.	МВВ №081/12-0005-01. Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом.	КНД 211.1.4.026-95 "Методика турбідиметричного визначення сульфат-іонів в очищених стічних водах"	МВВ 081/12-0004-01. Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів методом аргентометричного титрування.
13	"Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах" КНД 211.1.4.039-95	"Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика визначення масової концентрації сухого залишку (розчинених речовин) гравіметричним методом" МВВ №081/12-0109-03	"Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом" МВВ №081/12-0177-05	"Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації сульфатів титриметричним методом" МВВ №081/12-0177-05	"Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів титриметричним методом" МВВ №081/12-0653-09
14	Фільтрування 500 см3 стічної води через мембранний фільтр №6 ("Аналитическая химия промышленных сточных вод", Ю.Ю.Лурье, Москва, "Химия", 1984, раздел 4.2 "Грубодисперсные примеси (взвешенные вещества), сухие и покаленные")	Випарювання профільтрованої через паперовий фільтр 250 см3 стічної води та вимішування залишку при 105 °С ("Аналитическая химия промышленных сточных вод", Ю.Ю.Лурье, Москва, "Химия", 1984, раздел 4.4 "Сухой остаток")	Спектрофотометричне визначення з молібдатом в кислому середовищі (КНД 211.1.4.043-95 "Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах")	Осадження в кислому середовищі хлоридом барію ("Аналитическая химия промышленных сточных вод", Ю.Ю.Лурье, Москва, "Химия", 1984, раздел 7.9.2 "Сульфаты. Гравиметрический метод")	Осадження хлоридів в нейтральному або слаболужному середовищі азотнокислим сріблом в присутності хромовокислого калію як індикатору ("Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Т.1." СЭВ, Москва, 1987, раздел "Хлориды. Аргентометрическое определение", с. 1118)

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 35:2017 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