



**ПЕРЕВІРКА КВАЛІФІКАЦІЇ РТ.УА.4.1.2017
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ СТІЧНОЇ ВОДИ
ЗВІТ З ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ –
РАУНД 3 ЛЮТИЙ 2019**

Звіт підготував:	Володимир Новіков
Дата:	01.03.2019
Контакти:	vovan.novikov@gmail.com
Звіт затвердив:	Наталія Божко
Дата:	01.03.2019
Контакти:	smetrology@gmail.com
Статус:	Остаточний

Київ-2019

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. Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм ³	10
8.2. Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм ³	11
8.3. Азот амонійний мг/дм ³	12
8.4. Нітрати мг/дм ³	13
8.5. Залізо мг/дм ³	14
9. ЗАЗНАЧЕНІ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ (ДОВІДКОВО)	15
10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ	16

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 3, що відбувся в лютому 2019 року є остаточним. Звіт складений згідно вимог ISO/IEC 17043 [1] та Програми PT.UA.4.1.2017 Раунд 3. Звіт оформлений українською мовою та може бути знайдений в мережі Інтернет за адресою <http://www.metrologyservice.com.ua>

2.4. 17 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 3. 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 18.02.2019р згідно графіку проведення Програми перевірки кваліфікації РТ.УА.4.1.2017 Раунд 3.

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

3.3.3. Всього 17 учасників з різних регіонів України отримали по два зразка кожен. 17 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 $2 < |z| \leq 3$. Якщо $|z| \geq 3$, результати розглядаються як незадовільні. Розрахунки були зроблені згідно [1,3,5].

3.5.6. В даному раунді 2,56% результатів Провайдер вважає незадовільними, в раунді 2 таких результатів не було.

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

Сторінка 4 з 16.

ТОВ «МЕТРОЛОДЖІ СЕРВІС». Звіт з перевірки кваліфікації. РТ.УА.4.1.2017. Раунд 3 Лютий 2019

приготованих. Всі ці зразків були випробувані за умов повторюваності, оскільки тільки 24 зразка 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.

4.4. Робочий приклад для Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм³:

Хімічне споживання кисню (ХСК)										
Дослідження гомогенності/Homogeneity test										
Аналіз викидів за тестом Кохрана(C -тест)/Cohran's C test for outliers						Аналіз на 'достатню однорідність'/Test for 'sufficient homogeneity'				
Номер зразку/ Sample number	Результат/ Result A	Результат/ Result B	Average	SD ²		Номер зразку/ Sample number	Результат/ Result A	Результат/ Result B	SUM	Difference ²
1	67,8	56,6	62,20	62,7200	0,00	1	67,80	56,60	124,40	125,4400
2	60,8	68,8	64,80	32,0000	0,00	2	60,80	68,80	129,60	64,0000
3	60,9	48,1	54,50	81,9200	0,00	3	60,90	48,10	109,00	163,8400
4	58,9	54,8	56,85	8,4050	0,00	4	58,90	54,80	113,70	16,8100
5	57,8	64,9	61,35	25,2050	0,00	5	57,80	64,90	122,70	50,4100
6	53,2	49,2	51,20	8,0000	0,00	6	53,20	49,20	102,40	16,0000
7	59,1	52,7	55,90	20,4800	0,00	7	59,10	52,70	111,80	40,9600
Mean	58,114		Worst pair	81,9200		Mean	58,114			477,4600
Max	68,80		SUM of SD ²	238,7300		Max	68,80			
Min	48,10		C	0,3431		Min	48,10			
			Ccr, 5%	0,7271						
			Ccr, 1%	0,8376		Analytical variance S ² a	34,1043	SD	6,3075	
			Conclusion			Sanal	5,8399	RSDR	10,8536	
			5% PASS			Ssums	92,8224			
			1% PASS			MSb	46,4112			
						Between sample variance S ² sam	6,1535			
Remarks										
1. Cohran'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										

Source of σ_p value to use		
Use(write '1')	Source	σ_p
	C>13.8%, HORWITZ	76,2327
	120ppb<C<13.8%, HORWITZ	5,0442
	C<120 ppb	12,785143
MASS NEGATIVE POWER FOR HORWITZ EQUATION(%=2, ppb=9,ppm=		6
	SD	6,0780
1	Trial SD	17,2020
	Target SD chosen	17,2020
	σ^2_{all}	26,631792
	Replicates	7
	F1	2,1
	F2	1,43
	Critical value	104,6959
	Between sample variance S ² sam	6,1535
	Sufficient homogeneity test	PASS

4.5. Дані для всіх показників

	Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм ³	Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм ³	Азот амонійний мг/дм ³	Залізо мг/дм ³
Homogeneity and stability(Гомогенність та стабільність)				
Cohran's 'C' test(С-тест "Кохрана")				
Critical value(5%, 7pairs)=0,7271	0,6111	0,3431	0,6135	0,4737
Mean Result	2,9414	58,1143	4,6021	0,4064
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS
Analytical variance test(тест аналітичної дисперсії)				
S ² anal	0,0711	34,1043	0,0012	0,0001
S _{anal}	0,2667	5,8399	0,0341	0,0116
S ² sample	0	6,1535	0,0114	0,0041
σ _p	0,6660	17,2020	2,3200	0,1460
σ _p source	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Trial SD
σ ² all	0,0399	26,6318	0,4844	0,0019
Critical value	0,1855	104,6959	1,0189	0,0042
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS

5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ

	Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм ³	Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм ³	Азот амонійний мг/дм ³	Нітрати мг/дм ³	Залізо мг/дм ³
К-ть результатів	13	16	17	15	17
Кількість z > 3	0	0	1	1	0
Кількість z > 3, %	0,000	0,000	5,882	6,667	0,000
Середнє	1,953	59,631	5,424	12,833	0,482
Min	1,010	31,700	4,000	7,370	0,200
Max	2,940	87,500	14,170	32,800	0,722
SD(Стандартне відхилення)	0,666	14,102	2,385	5,771	0,146
Median(Медіана)	1,900	56,350	4,840	11,490	0,500
Robust mean(Робастне середнє)	1,953	58,856	4,993	11,766	0,485
Robust SD(Робастне SD)	0,666	10,077	0,912	2,200	0,135
SD з іншого міжлаб. експ.	N/A	17,202	2,320	N/A	0,064
SD з рівняння Гурвіца	0,282	5,099	0,627	1,299	0,087
Цільове SD(відхилення перевірки кваліфікації)	0,666	17,202	2,320	2,200	0,146
Source of target SD	Trial SD	Other Trial SD	Other Trial SD	Trial SD	Trial SD

6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ

Номер лабораторії	Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм ³	Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм ³	Азот амонійний мг/дм ³	Нітрати мг/дм ³	Залізо мг/дм ³
1	1,87	57,8	4,84	10,99	0,5
2		57,5	4,46	12,24	0,49
3		52	4,79	11,79	0,58
4	2,46	55,2	4,97	11,08	0,35
5		54,0	4,73	12,08	0,65
6	1,12	64,6	4,22	11,49	0,35
7	1,279	53,6	5,11	7,37	0,722
8	2,56	78,50	4,23		0,52
9	2,42	86,7	4,24	11,4	0,44
10	2,25	58,0	5,08		0,52
11			14,17 ± 1,42	10,12 ± 1,02	0,2 ± 0,02
12	2,8 ± 0,6	53,2 ± 10,6	4,19 ± 0,18	10,6 ± 1,8	0,30 ± 0,03
13	2,94	50	4,87	12,15	0,31
14	1,01	87,5	4,0 (по азоту)	15,6	0,6
15	1,3	55,0	5,0	12,0	0,41
16	1,48	31,7	7,21	32,8	0,6
17	1,9	58,8	6,1	10,79	0,66

7. Z-ІНДЕКСИ

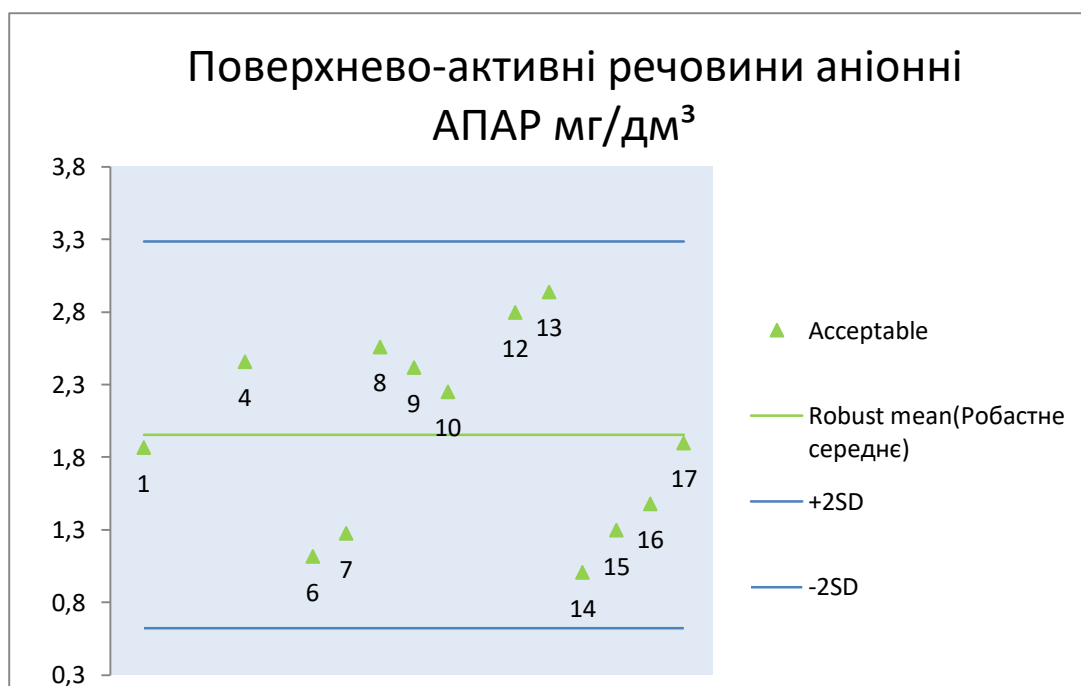
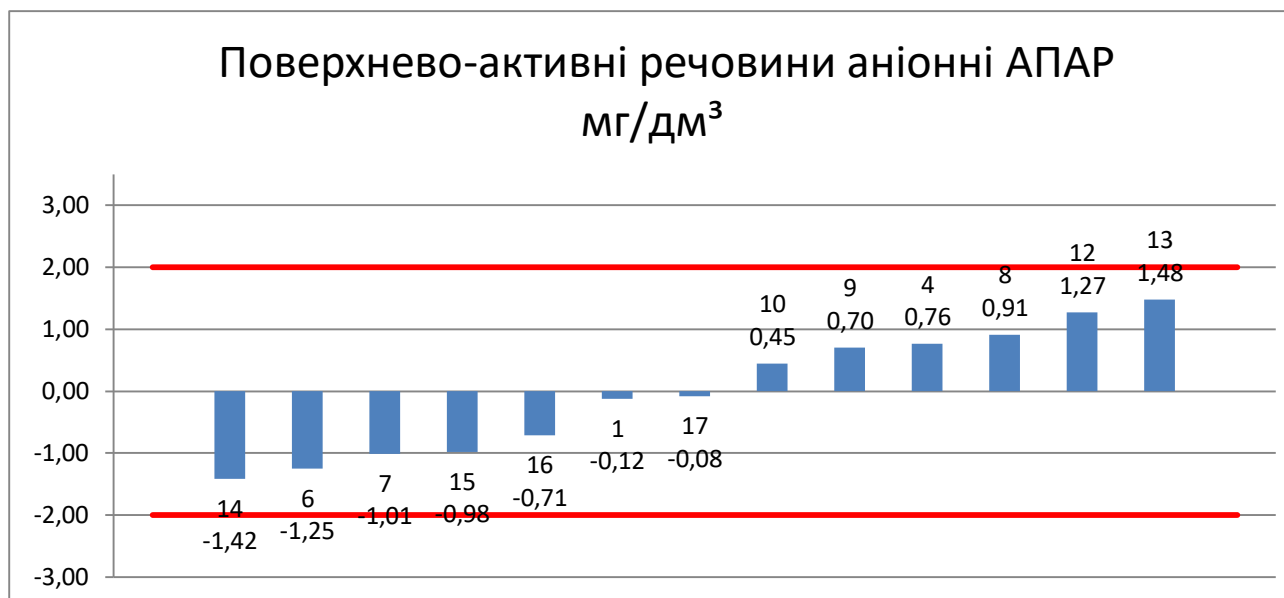
Номер лабораторії	Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм³	Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм³	Азот амонійний мг/дм³	Ніпрати мг/дм³	Залізо мг/дм³
1	-0,12	-0,06	-0,07	-0,35	0,10
2		-0,08	-0,23	0,22	0,03
3		-0,40	-0,09	0,01	0,65
4	0,76	-0,21	-0,01	-0,31	-0,93
5		-0,28	-0,11	0,14	1,13
6	-1,25	0,33	-0,33	-0,13	-0,93
7	-1,01	-0,31	0,05	-2,00	1,62
8	0,91	1,14	-0,33		0,24
9	0,70	1,62	-0,32	-0,17	-0,31
10	0,45	-0,05	0,04		0,24
11			3,96	-0,75	-1,95
12	1,27	-0,33	-0,35	-0,53	-1,27
13	1,48	-0,51	-0,05	0,17	-1,20
14	-1,42	1,67	-0,43	1,74	0,79
15	-0,98	-0,22	0,00	0,11	-0,52
16	-0,71	-1,58	0,96	9,56	0,79
17	-0,08	0,00	0,48	-0,44	1,20

Примітка.

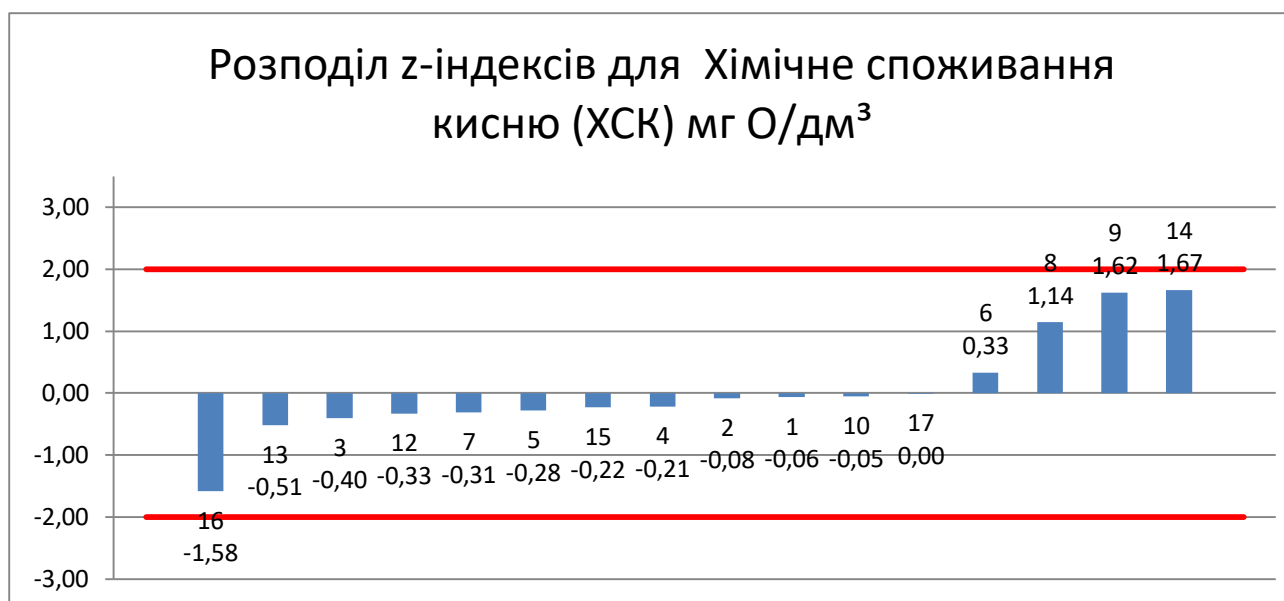
1. Зеленим в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає задовільними.
2. Червоним в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає незадовільними.
3. Пусте поле – Учасник не надав результату по даному показнику, Провайдер оцінювання не проводив.

8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕКСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.

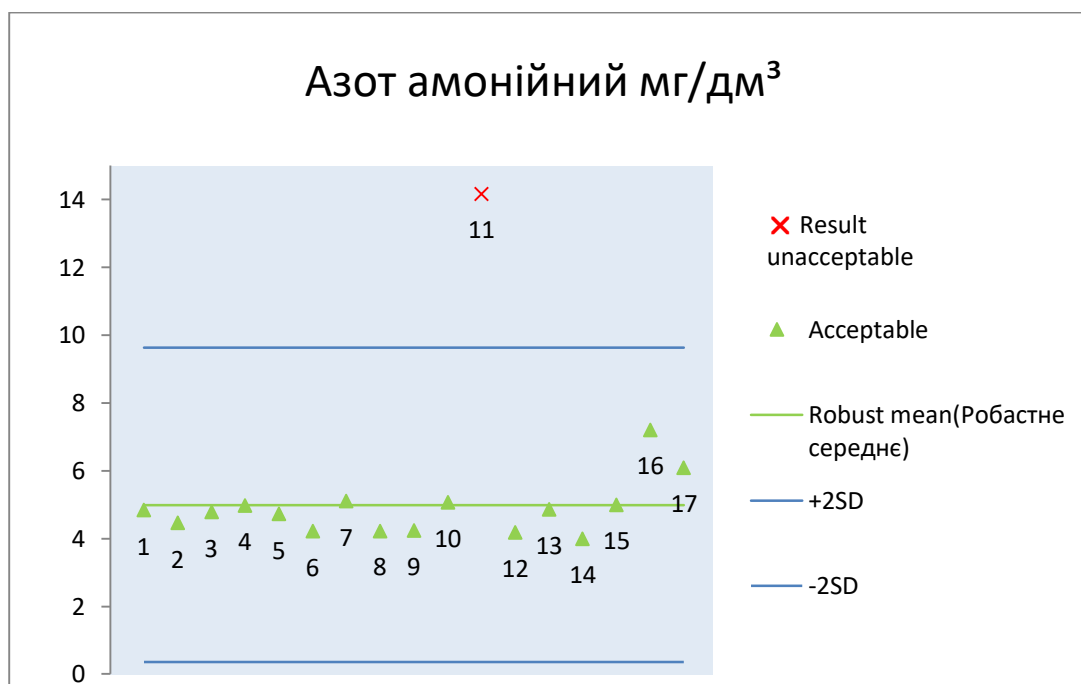
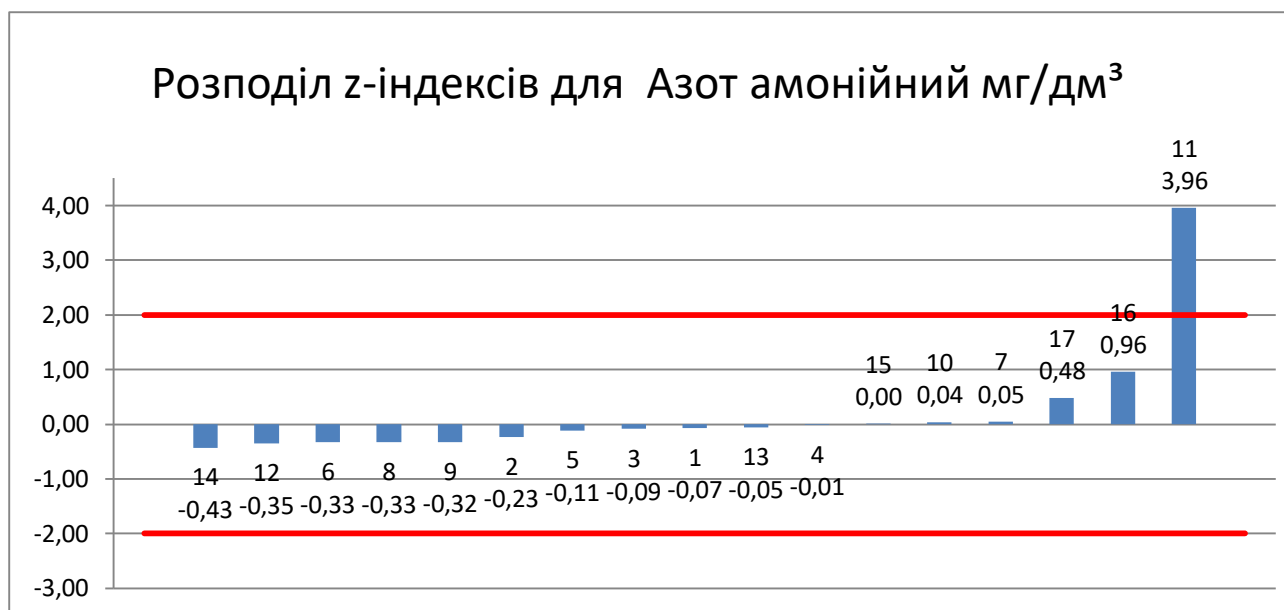
8.1. Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм³



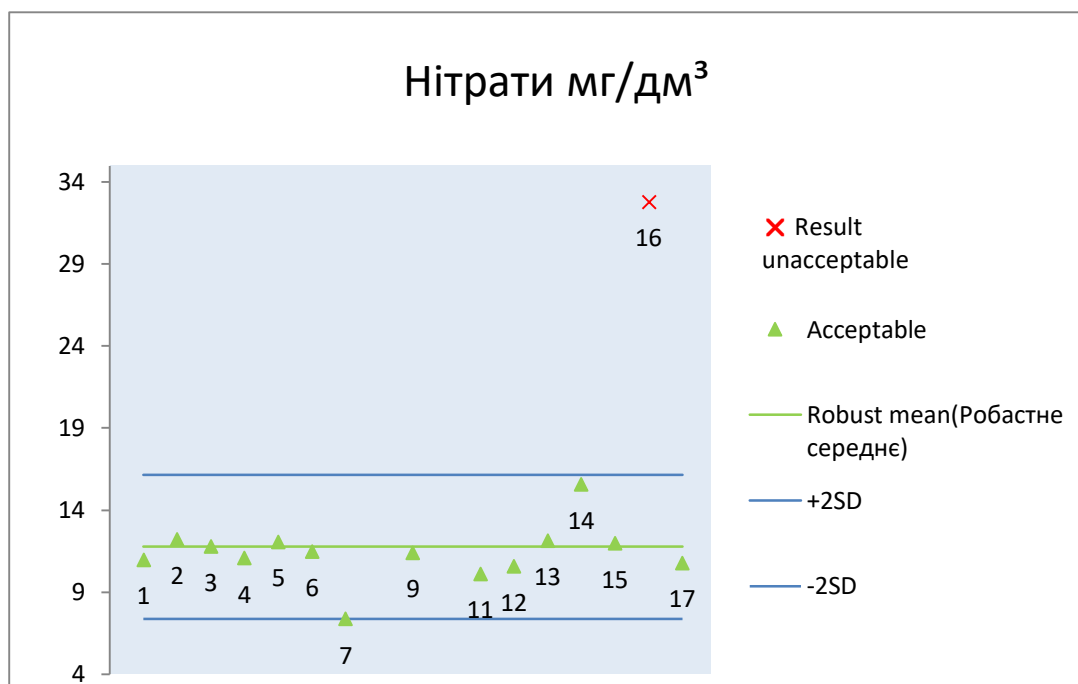
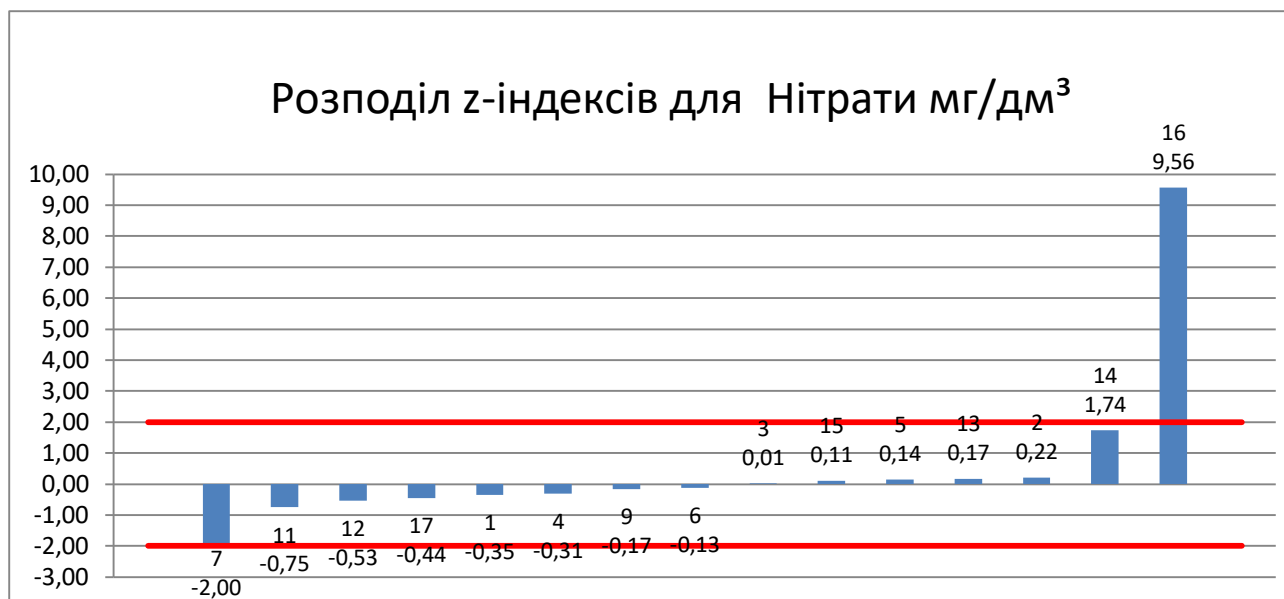
8.2. Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм³



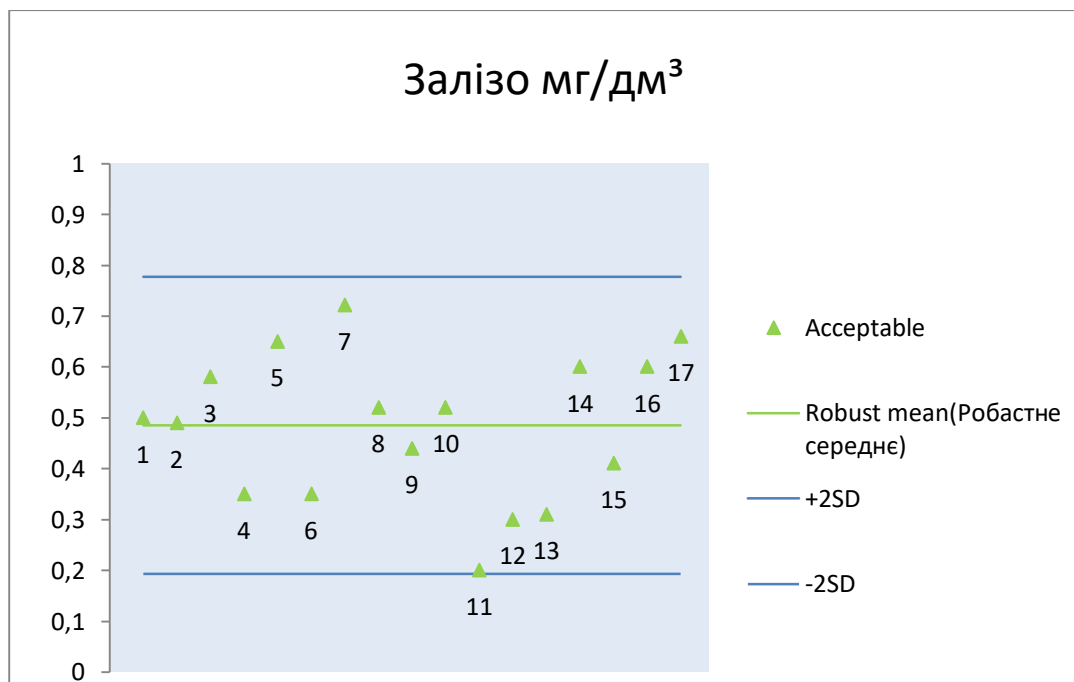
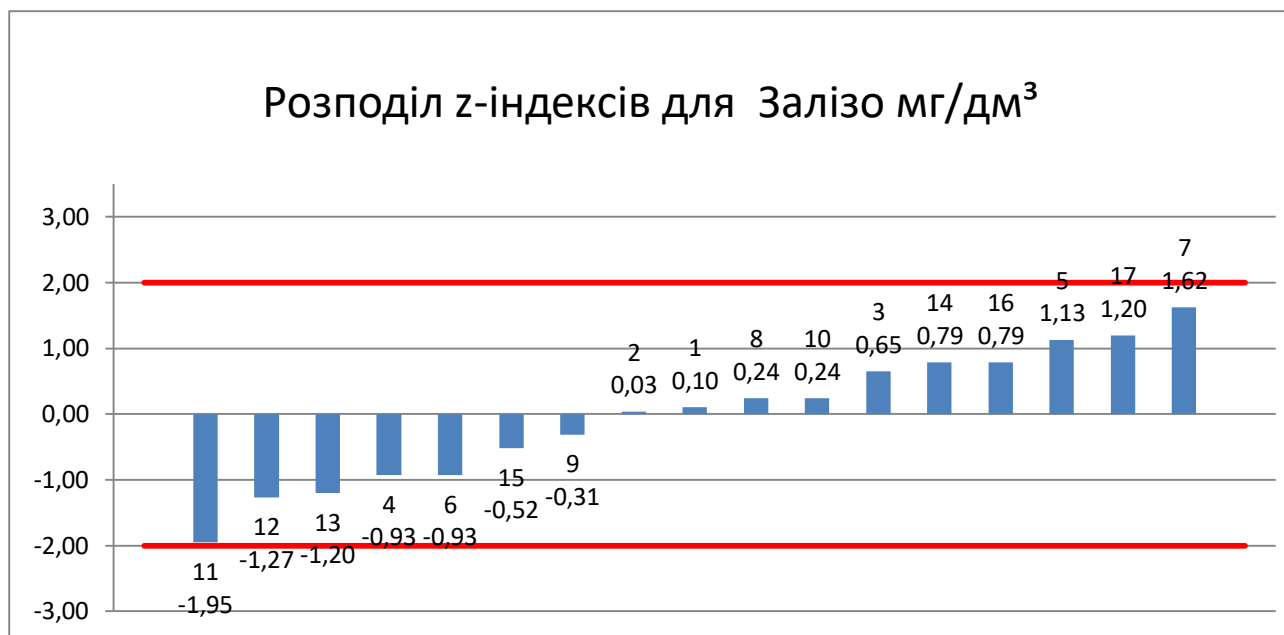
8.3. Азот амонійний мг/дм³



8.4. Нітрати мг/дм³



8.5. Залізо мг/дм³



9. ЗАЗНАЧЕНІ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ (ДОВІДКОВО)

Номер лабораторії	Поверхнево-активні речовини аніонні АПАР мг/дм³	Хімічне споживання кисню (ХСК) мг О/дм³	Азот амонійний мг/дм³	Нітрати мг/дм³	Залізо мг/дм³
1	МБВ № 081/12-4555-00 Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости "Флоорат-02-3М"	МБВ № 081/12-0901-14 Методика измерений бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флоорат-02-3М"	МБВ № 081/12-0106-03 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотоколориметричним методом з реактивом Неслера	МБВ № 081/12-0651-09 Методика виконання вимірювань масової концентрації нітрат-іонів фотоколориметричним методом	МБВ № 081/12-0175-05 Поверхневі підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданидом.
2		МБВ № 081/12-0647-09 тестами	МБВ № 081/12-0106-03 з реактивом Неслера	МБВ № 081/12-0651-09	МБВ № 081/12-0175-05
3		На фотоколориметрі AQ 4000 Біхроматний метод	МБВ № 081/12-0106-03	МБВ № 081/12-0651-09	ГОСТ 4011-72 Метод вимірювання загального заліза з сульфосаліциловою кислотою
4	МБВ № 081/12-0909-14	МБВ № 081/12-0901-14	МБВ №081/12-0106-03	МБВ №81/12-0651-09	МБВ №081/12-0175-05
5		"Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань хімічного споживання кисню (ХСК) спектрофотометричним методом" за допомогою кюветних тестів МБВ №081/12-1647-09	"Поверхневі підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотоколориметричним методом з реактивом Неслера" МБВ№081/12-0106-03	"Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації нітрат-іонів фотоколориметричним методом" МБВ №081/12-0651-09	"Поверхневі підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданидом" МБВ№081/12-0175-15
6	КНД 211.1.4.017-95 "Методика екстраційно-фотометричного визначення аніонних поверхнево-активних речовин з метиленовим блакитним у природних та стічних водах"	КНД 211.1.4.021-95 "Методика визначення хімічного споживання кисню в поверхневих та стічних водах"	МБВ №081/12-0005-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом	КНД 211.1.4.027-95 "Методика фотометричного визначення нітратів з саліциловою кислотою в поверхневих та біологічно-очищених водах"	МБВ № 081/12-0175-05 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації аліза загального фотоколориметричним методом з роданидом.
7	В. Лейте, М., Химия 1975, с.133 "Определение анионоактивных веществ з азуром А"	КНД 211.1.4.021-95	РНД 04-05-2002	РНД 06-05-2002	КНД 211.1.4.040-95
8	МБВ 081/12-4555 аналізатор рідини "Флоорат"	МБВ 081/12-0901-14 аналізатор рідини "Флоорат"	МБВ 081/12-0106-03 з реактивом Неслера		КНД 2 11.1.4.040-95
9	КНД 211.1.4.017-95	КНД 211.1.4.021-95	РНД 04-05-2002	РНД 06-05-2002	РНД 02-05-2002
10	МБВ 081/12-0909-14 на аналізаторі рідини "Флоорат 02-5М"	МБВ 081/12-0901-14 на аналізаторі рідини "Флоорат 02-5М"	РНД 04-05-2002		КНД 211.1.4.034-95
11			ГОСТ 4192-82 Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ, п.3 Определение массовой концентрации аммиака и ионов аммония (суммарно) (Вода питна. Методи визначення мінеральних азотовмісних речовин);	ГОСТ 18826-73 Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов (Вода питна. Методи визначення вмісту нітратів);	ГОСТ 4011-72 Вода питьевая Методы определения общего железа (пункт 2. Определение массовой концентрации общего железа с роданидом) (Вода питна. Методи визначення загального заліза)
12	МБВ № 081/12-4555	МБВ № 081/12-0136-04	Фотометричний з реактивом Неслера	РНД 06-05-2002 з саліциловою кислотою	РНД 02-05-2002 з роданидом
13	КНД 211.1.4.017-95	КНД 211.1.4.021-95	МБВ 081/12-0106-03	МБВ 081/12-0651-091	КНД 211.1.4.034-95
14	Метод определения СПАВ с применением азура, Лейте, 1975г.	Бихроматный метод, Лурье, 1973г.	ГОСТ 4292-82	ГОСТ 18826-73	ГОСТ 4011-72
15	КНД211.1.4.017-95	МБВ 081/12-0136-04	РНД04-05-2002	КНД 211.1.4.027-95	КНД 211.1.4.040-95
16	ДСТУ ISO 7875-1:2012	ДСТУ ISO 6060:2003	ДСТУ ISO 7150-1:2003	ДСТУ ISO 7890-1:2003	МБВ №081/12-0175-05
17	КНД 211.1.4.017-95	КНД 211.1.4.021-95	КНД 211.1.4.030-95	РНД 06-05-2002	КНД 211.1.4.040-95

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.