



Божко Наталія
"6" березня 2020р.

**ПЕРЕВІРКА КВАЛІФІКАЦІЇ РТ.УА.4.1.2017
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ СТИЧНОЇ ВОДИ
ЗВІТ З ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЇ –
РАУНД 4 ЛЮТИЙ 2020**

Звіт підготував:	Володимир Новіков
Дата:	06.03.2020
Контакти:	vovan.novikov@gmail.com
Звіт затвердив:	Наталія Божко
Дата:	06.03.2020
Контакти:	smetrology@gmail.com
Статус:	Остаточний

Київ-2020

ЗМІСТ

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 ФУНКЦІОНУВАННЯ УЧАСНИКІВ.....	4
4. ОЦІНКА ГОМОГЕННОСТІ ТА СТАБІЛЬНОСТІ.....	5
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. Фосфати, мг/дм ³	11
8.3. Сульфати, мг/дм ³	12
8.4. Хлориди, мг/дм ³	13
8.5. Залізо загальне, 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 ДСТУ EN ISO/IEC 17043:2017[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. Дана програма перевірки кваліфікації являє собою паралельну програму згідно з розділом А.3 додатку А ДСТУ EN ISO/IEC 17043[1].

2.3. Цей звіт з перевірки кваліфікації РТ.УА.4.1.2017 Раунд 4, що відбувся в лютому 2020 року є остаточним. Звіт складений згідно вимог ДСТУ EN ISO/IEC 17043[1] та Програми РТ.УА.4.1.2017 Раунд 4. Звіт оформлений українською мовою та може бути знайдений в мережі Інтернет за адресою <http://www.metrologyservice.com.ua>

2.4. 18 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 ДСТУ EN ISO/IEC 17043[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.УА.4.1.2017 Раунд 4. 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 [2-7]. 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 11.02.2020р. згідно графіку проведення Програми перевірки кваліфікації РТ.УА.4.1.2017 Раунд 4.

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

3.3.3. Всього 18 учасників з 2 країн отримали по одному зразку кожен. 18 учасників відзвітували про результати випробування зразків. За кількістю учасників у цьому раунді країни розподілились наступним чином:

Україна	17
Молдова	1

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 згідно:

- характеристичного рівняння Гурвіца (якщо застосовно);
- стандартного відхилення міжлабораторних експериментів, що наведені в методі (якщо застосовно);
- стандартного відхилення попередніх раундів перевірок кваліфікації;
- 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 переліченому вище пріоритеті, якщо характеристичне рівняння Гурвіца можна обчислити.

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]. Провайдер радить впроваджувати коригувальні дії при $|z| \geq 3$ та запобіжні дії при $2 < |z| \leq 3$.

3.5.6. В даному раунді 5% (4 результата) від всіх результатів визнані незадовільними. В раунді 3 незадовільних результатів було 2.56% (2 результата).

3.5.7. Учасник №2 надав додатковий результат по показнику «Фосфати, мг/дм³ Общій». Даний результат вказаний в таблиці «Результати випробувань лабораторій», але не був оцінений Провайдером.

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 приготованих. Всі ці зразки були випробувані за умов повторюваності, оскільки тільки 30 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.

4.4. Робочий приклад для Завислі речовини, мг/дм³:

Завислі речовини, мг/дм³													
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'						
Sample number	Результат/ Result A	Результат/ Result B	Average	SD²		Номер зразку /Sample number	Результат/ Result A	Результат/ Result B	SUM	Difference²			
1	27,6	28,0	27,80	0,0800	0,00	1	27,60	28,00	55,60	0,1600			
2	25,8	26,0	25,90	0,0200	0,00	2	25,80	26,00	51,80	0,0400			
3	25,2	26,8	26,00	1,2800	0,00	3	25,20	26,80	52,00	2,5600			
4	28,8	26,4	27,60	2,8800	0,00	4	28,80	26,40	55,20	5,7600			
5	26,4	26,2	26,30	0,0200	0,00	5	26,40	26,20	52,60	0,0400			
6	30,2	29,4	29,80	0,3200	0,00	6	30,20	29,40	59,60	0,6400			
7	27,2	29,2	28,20	2,0000	0,00	7	27,20	29,20	56,40	4,0000			
										13,2000			
Mean	27,371		Worst pair	2,8800		Mean	27,371						
Max	30,20		SUM of SD²	6,6000		Max	30,20						
Min	25,20		C	0,4364		Min	25,20						
			Ccr, 5%	0,7271									
			Ccr, 1%	0,8376		Analytical variance S²an	0,9429	SD		1,5349			
			Conclusion			Sanal	0,9710	RSDR		5,6078			
			5% PASS			Ssums	8,0095						
			1% PASS			MSb	4,0048						
						Between sample variance S²sam	1,5310						
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 σp value to use	
Use(write '1') Source	σp
C>13.8%, HORWITZ	0,5232
120ppb<C<13.8%, HORWITZ	0,6653
C<120 ppb	6,021714
MASS NEGATIVE POWER FOR HORWITZ EQUATION(%=2, ppb=9,ppm=6)	2
SD	1,4791
1 Trial SD	8,6910
Target SD chosen	8,6910
σ ² all	6,798013
Replicates	7
F1	2,1
F2	1,43
Critical value	15,6241
Between sample variance S ² sam	1,5310
Sufficient homogeneity test	PASS

4.5. Дані для всіх показників

	Завислі речовини, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Залізо загальне, мг/дм ³
Homogeneity and stability(Гомогенність та стабільність)					
Cohran's 'C' test(С-тест "Кохрана")					
Critical value(5%,7pairs)=0,7271	0,4364	0,4902	0,4633	0,5848	0,5208
Mean Result	27,3714	2,6893	54,5186	108,0929	0,2914
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS
Analytical variance test(тест аналітичної дисперсії)					
S ² anal	0,9429	0,0004	8,4660	1,6721	0,0003
S _{anal}	0,9710	0,0191	2,9096	1,2931	0,0185
S ² sample	1,5310	0,0012	5,8169	0,1576	0
σ _p	8,6910	1,3990	8,5650	2,1367	0,1460
σ _p source	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Horwitz	Trial SD
σ ² all	6,7980	0,1761	6,6023	0,4109	0,0019
Critical value	15,6241	0,3704	25,9713	3,2540	0,0045
Conclusion(Висновок)	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

5. ЗВЕДЕНІ ДАНІ

	Завислі речовини, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Залізо загальне, мг/дм ³
К-ть результатів	17	16	15	16	16
Кількість z >3	1	1	1	1	0
Кількість z >3, %	5,882	6,250	6,667	6,250	0,000
Середнє	39,391	4,000	71,133	107,605	0,303
Min	15,750	1,812	43,700	94,630	0,070
Max	196,000	8,440	150,100	164,200	0,675
SD(Стандартне відхилення)	41,035	1,828	25,278	16,137	0,151
Median (Медіана)	29,500	3,055	65,700	104,140	0,340
Robust mean (Робастне середнє)	30,367	3,785	67,244	103,807	0,309
Robust SD (Робастне SD)	6,933	1,399	13,428	4,070	0,086
SD з рівняння Гурвіца	2,906	0,496	5,710	8,257	0,059
Цільове SD (відхилення ПК)	8,691	1,399	8,565	8,257	0,146
Source of target SD	Trial SD	Trial SD	Trial SD	Horwitz	Trial SD

6. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЛАБОРАТОРІЙ

Номер лабораторії	Завислі речовини, мг/дм³	Фосфати, мг/дм³	Сульфати, мг/дм³	Хлориди, мг/дм³	Залізо загальне, мг/дм³
1	27	2,9	64	105,03	0,37
2	18,4	1,812/6,265	52,46	99,27	0,111
3	42,3	3,06	81,04	102,82	0,34
4	39	2,81	80	97,18	0,33
5	29,5	2,98	65,7	100,5	0,35
6	32,3	2,65	74,42	104,97	0,35
7	31,2±2,5	3,06±0,08	46,13±0,53	109,06±1,22	0,675±0,020
8	26,5	4,95	71,75	94,63	0,34
9	15,75	5,48	59,82	104,58	0,29
10	27,9	2,59	54,6	108,3	0,3
11	31	2,96	85,39	100,56	0,42
12		6,10			
13	196,0	6,56	61,84	119,99	0,362
14	26,8	4,6	43,7	105	0,1
15	25			164,2	0,1
16	43,2	8,44	150,1	101,89	0,07
17	34,8	3,05	76,05	103,7	0,34
18	23,00				

7. Z-ІНДЕКСИ

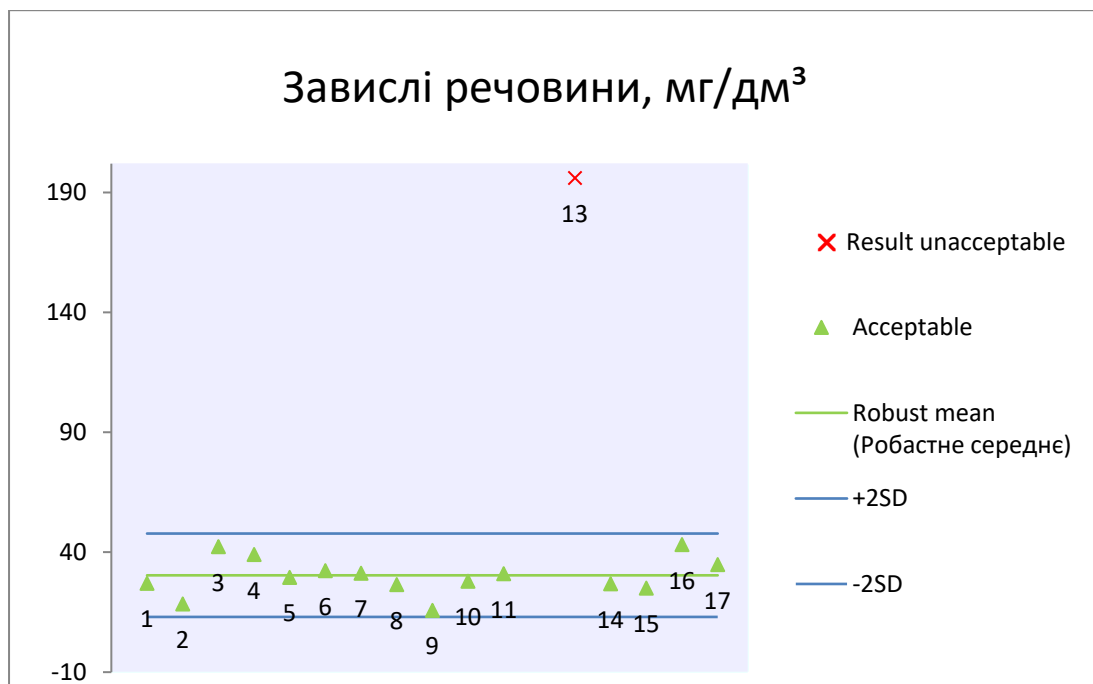
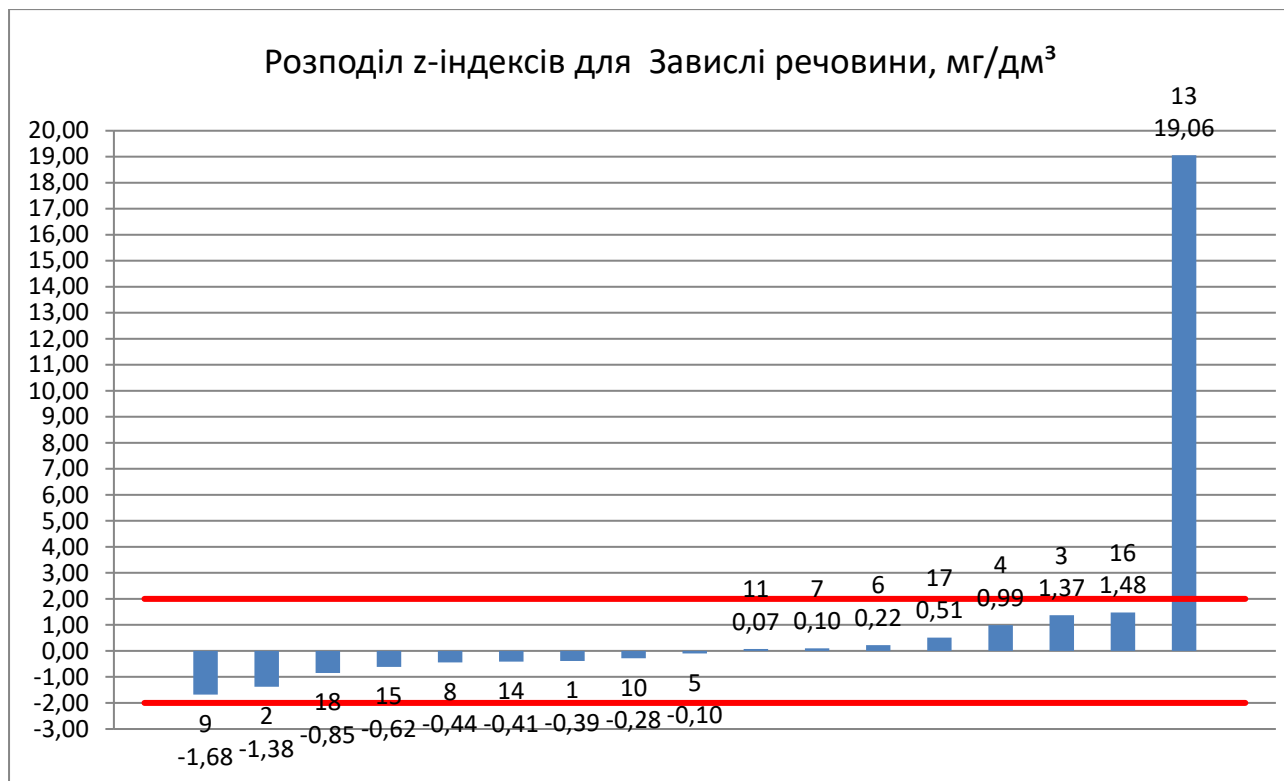
Номер лабораторії	Завислі речовини, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Залізо загальне, мг/дм ³
1	-0,39	-0,63	-0,38	0,15	0,42
2	-1,38	-1,41	-1,73	-0,55	-1,36
3	1,37	-0,52	1,61	-0,12	0,21
4	0,99	-0,70	1,49	-0,80	0,14
5	-0,10	-0,57	-0,18	-0,40	0,28
6	0,22	-0,81	0,84	0,14	0,28
7	0,10	-0,52	-2,47	0,64	2,51
8	-0,44	0,83	0,53	-1,11	0,21
9	-1,68	1,21	-0,87	0,09	-0,13
10	-0,28	-0,85	-1,48	0,54	-0,06
11	0,07	-0,59	2,12	-0,39	0,76
12		1,65			
13	19,06	1,98	-0,63	1,96	0,36
14	-0,41	0,58	-2,75	0,14	-1,43
15	-0,62			7,31	-1,43
16	1,48	3,33	9,67	-0,23	-1,64
17	0,51	-0,52	1,03	-0,01	0,21
18	-0,85				

Примітка.

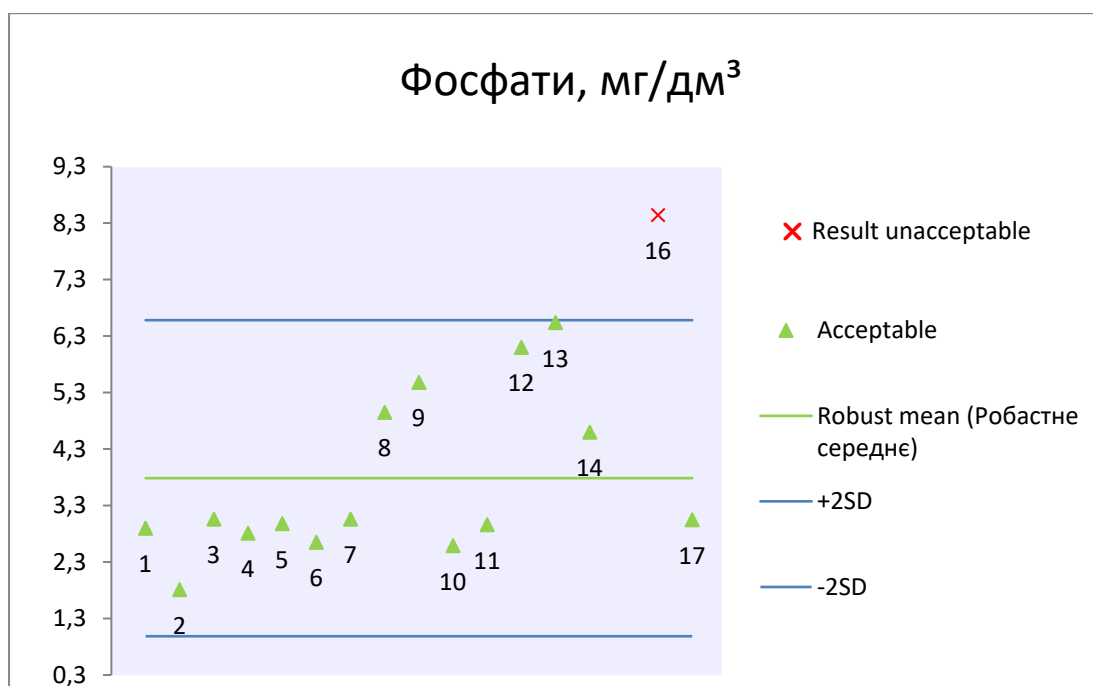
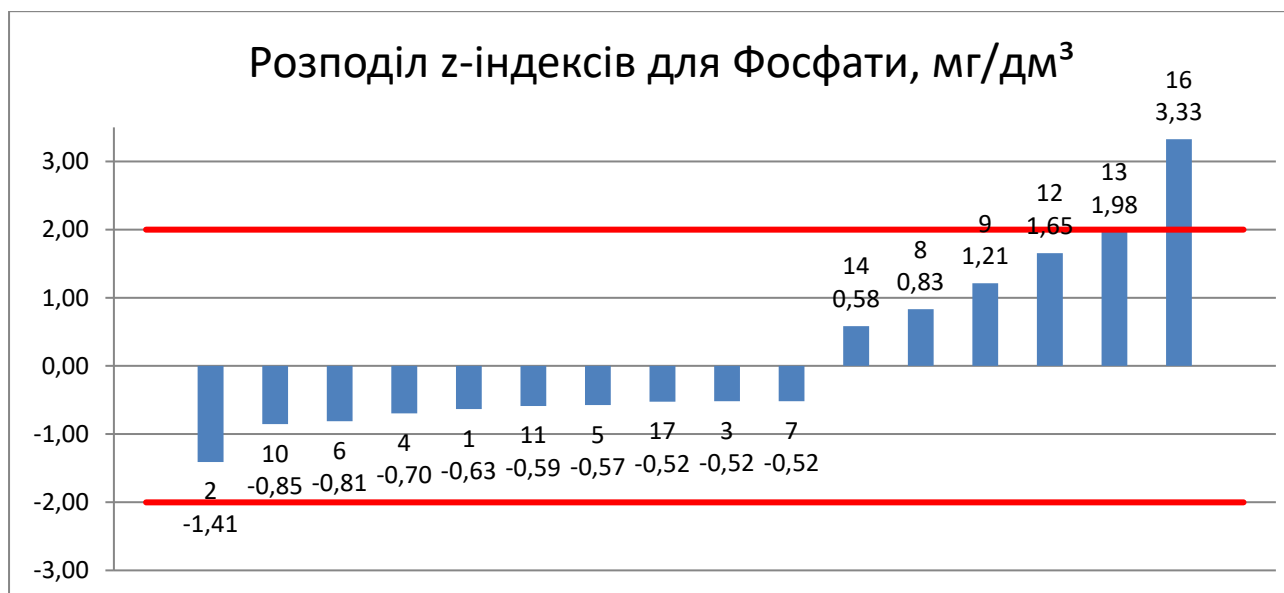
1. Зеленим в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає задовільними.
2. Червоним в таблиці позначені результати, які Провайдер вважає незадовільними.
3. Результати, які вважаються сумнівними, позначені в таблиці жовтим.
4. Пусте поле – Учасник не надав результату по даному показнику, Провайдер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

8. ГРАФІКИ РОЗПОДІЛІВ Z-ІНДЕКСІВ ТА ГРАФІКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.

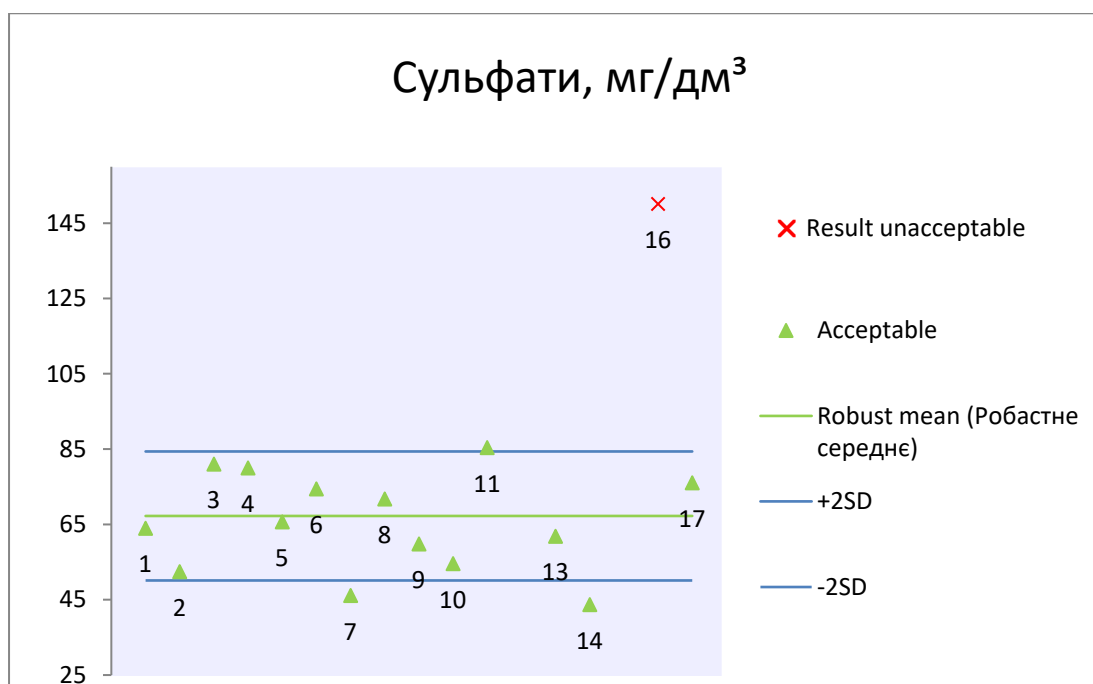
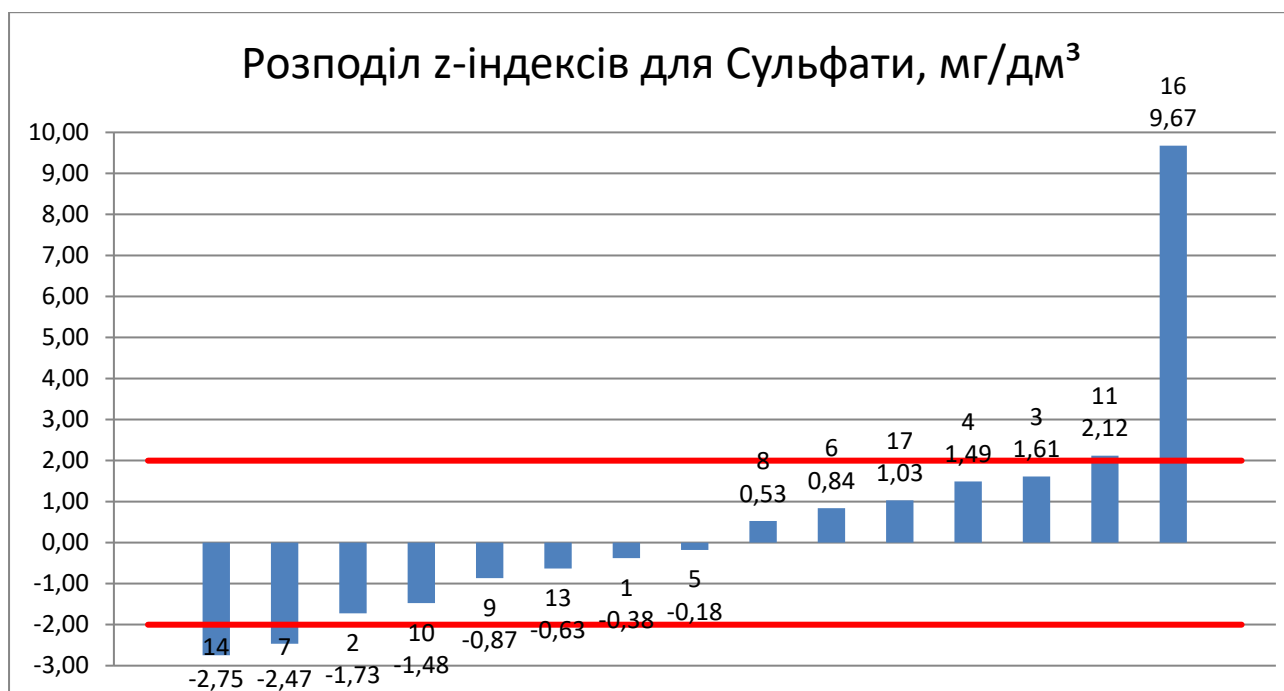
8.1. Завислі речовини, мг/дм³



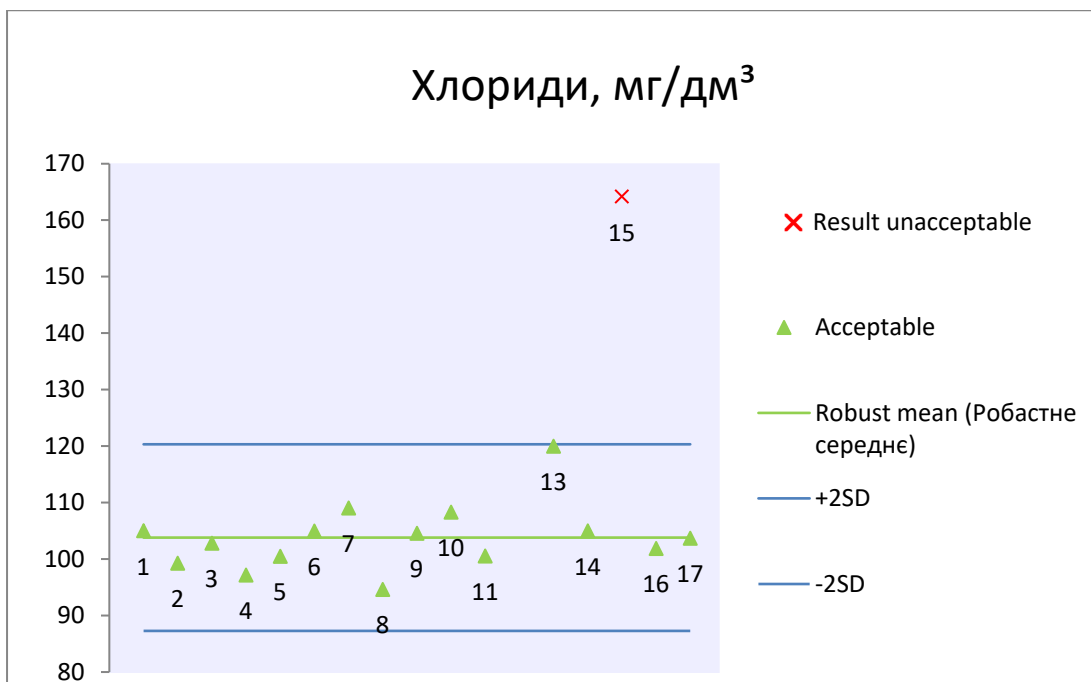
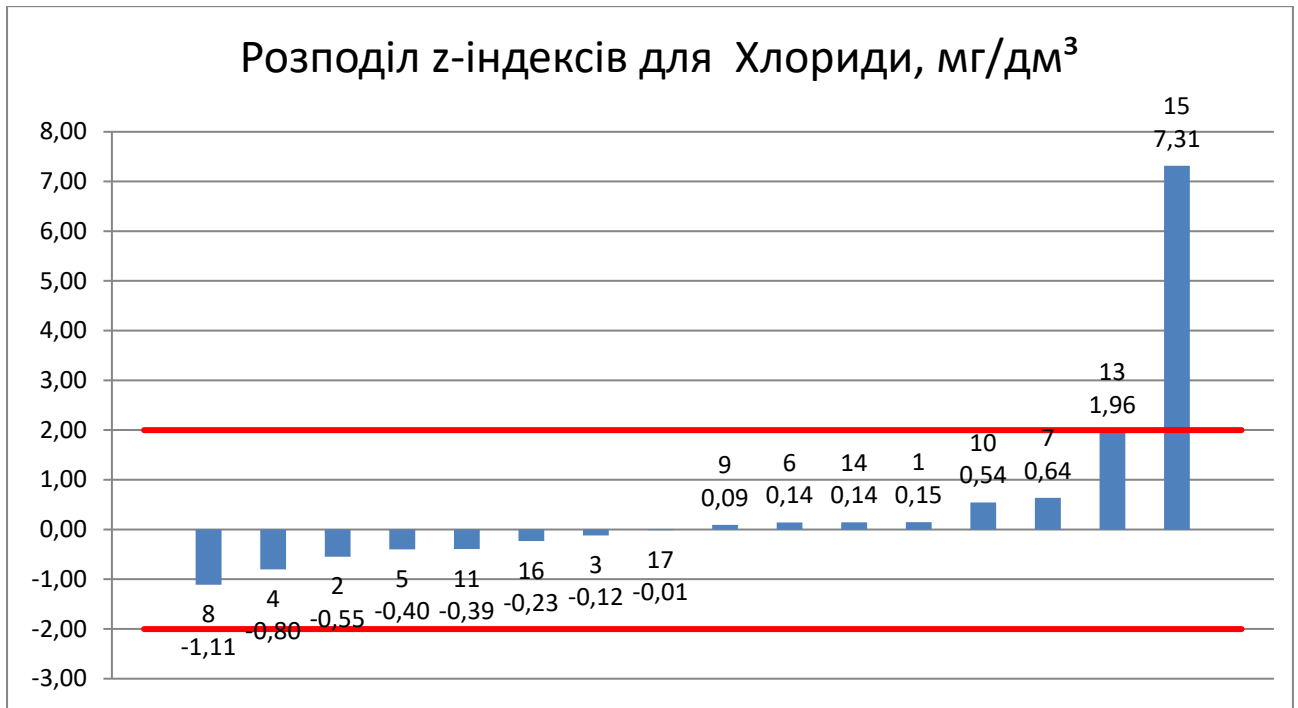
8.2. Фосфати, мг/дм³



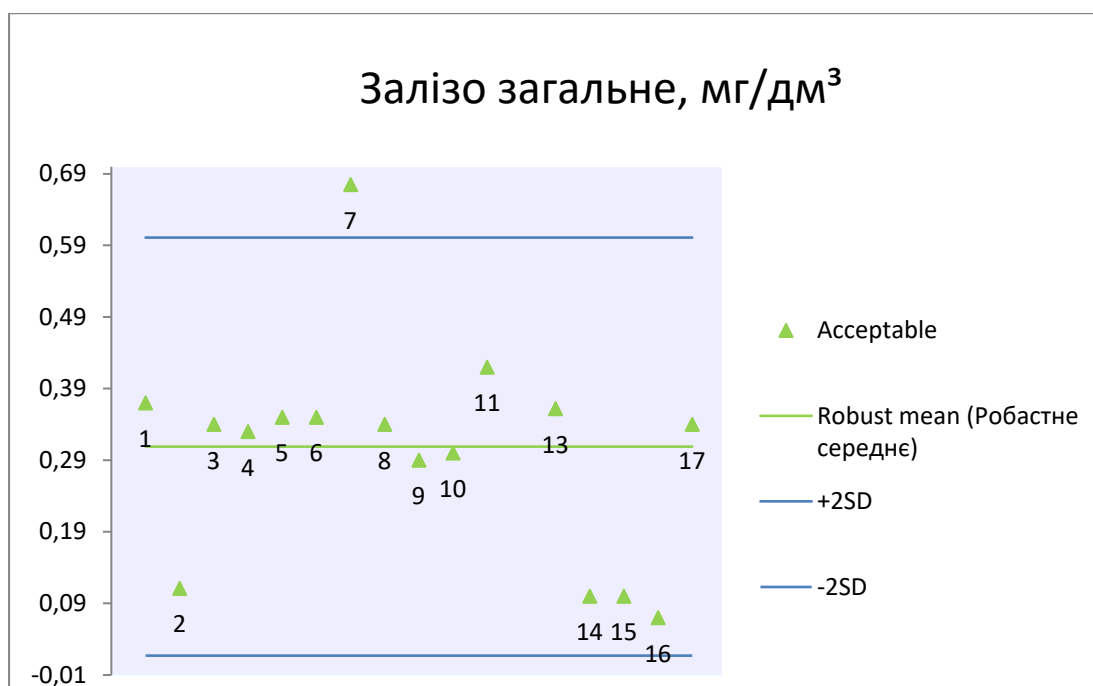
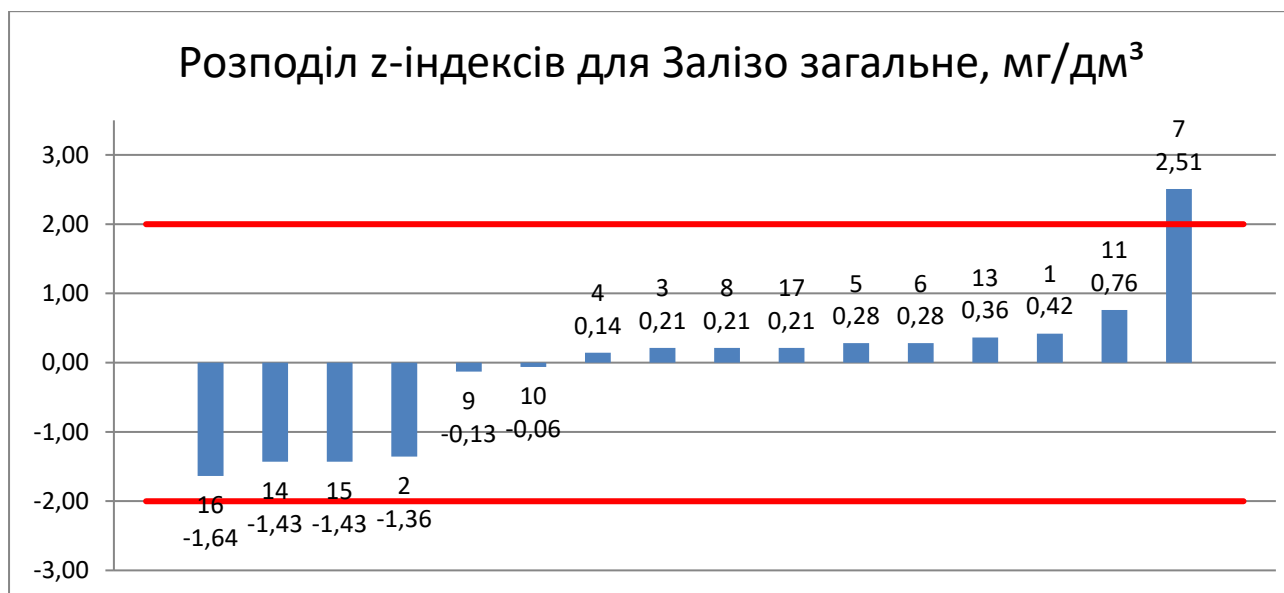
8.3. Сульфати, мг/дм³



8.4. Хлориди, мг/дм³



8.5. Залізо загальне, мг/дм³



9. ЗАЗНАЧЕНІ УЧАСНИКАМИ МЕТОДИ (ДОВІДКОВО)

Номер лабораторії	Завислі речовини, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Залізо загальне, мг/дм ³
1	КНД 211.1.4.039-95	МВВ №081/12-0879-13	КНД 211.1.4.026-95	МВВ №081/12-0653-09	КНД 211.1.4.034-95
2	SM SR STAR 6953:2007	SM SR EN ISO 6878:2011	Операционная процедура PO-SO ₄ -A	SM SR EN ISO 9297:2012	SM SR EN ISO 5667-3:2015
3	КНД 211.1.4.039-95	МВВ №081/12-0005-01	КНД 211.1.4.026-95	МВВ №081/12-0653-09	МВВ №081/12-0175-05
4	КНД 211.1.4.039-95	МВВ 081/12-0005-01	МВВ 081/12-0007-05	МВВ 081/12-0004-01	МВВ 081/12-0175-05
5	КНД 211.1.4.039-95	МВВ 081/12-0005-01	КНД 211.1.4.026-95	КНД 211.1.4.037-95	КНД 211.1.4.040-95
6	КНД 211.1.4.039-95	МВВ №081/12-0005-01	КНД 211.4.026-95	МВВ №081/12-0653-09	МВВ №081/12-0175-05
7	КНД 211.1.4.039-95	РНД 09-05-2002	МВВ №081/12-0177-05	КНД 211.1.4.037-95	КНД 211.1.4.040-95
8	КНД 211.1.4.039-95 "Методика гравіметричного визначення завислих речовин в природних і стічних водах"	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.	МВВ №081/12-0175-05. Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданідом.
9	КНД 211.1.4.039-95 Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах.	КНД 211.1.043-95 Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах.	МВВ №081/12-0007-01 Методика виконання вимірювань масової концентрації сульфатів гравіметричним методом.	МВВ №081/12-0653-09 Води зворотні, поверхневі та підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів титриметричним методом.	МВВ №081/12-0175-05 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданідом.
10	Фільтрування 500 мл води через мембранний фільтр №6	Спектрометричне визначення з молібдатом в кислому середовищі.	Осадження в кислому середовищі хлоридом барію.	РНД 14-05-2002	РНД 02-05-2002
11	КНД 211.1.4.039-95	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.	КНД 2 11.1.4.040-95
12		КНД 211.1.4.043-95 Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах.			
13	КНД 211.1.4.039-95	МВВ 081/12-0005-01	МВВ 081/12-0007-01	МВВ 081/12-0004-01	КНД 211.1.4.034-95
14	РД 52.24.468-2005	ДСТУ ISO 6878:2008	ГОСТ 4389-72	ГОСТ 4245-72	ГОСТ 4011-72
15	Фільтрування 500 см ³ стічної води через мембранний фільтр.			Осадження хлоридів в нейтральному середовищі азотнокислим сріблом.	ГОСТ 4011-72
16	КНД 211.1.4.039-95	МВВ №081/12-0005-01	МВВ №081/12-0177-05	МВВ №081/12-0653-09	КНД 211.1.4.034-95
17	"Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах" КНД 211.1.4.039-95	"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	"Поверхневі підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданідом" МВВ №081/12-0175-15
18	КНД 211.1.4.039-95 Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах.				

10. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

1. ДСТУ EN ISO/IEC 17043:2017 Оцінка відповідності. Загальні вимоги до перевірки професійного рівня.
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. ДСТУ ISO/IEC 13528:2016 Статистичні методи для застосування під час перевірки професійного рівня за допомогою міжлабораторних порівнянь.
6. ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
7. ILAC Discussion Paper on Homogeneity and Stability Testing, April 2008.