

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА ВОДЫ

*Назарова А.А., Белоусов Р.А.*

ФГБУ «Гидрохимический институт»

*E-mail: [a.nazarova @ gidrohim.com](mailto:a.nazarova@gidrohim.com)*

**Аннотация:** описана система контроля качества измерений, функционирующая в сетевых лабораториях Росгидромета. Представлены результаты контроля качества измерений концентраций фосфора фосфатов и фосфора общего, проведённого в 2022 г в лабораториях Росгидромета. Установлено, что в целом по сети лабораторий качество измерений концентраций фосфора фосфатов и фосфора общего можно охарактеризовать как удовлетворительное.

**Ключевые слова:** погрешность измерения, контроль качества измерений, образцы для контроля, результаты контроля

Качество гидрохимической информации определяется достоверностью результатов определений. Гарантиями высокого качества гидрохимической информации являются:

- правильный выбор приоритетных показателей состава вод, подлежащих определению;
- отбор представительной пробы воды;
- использование аттестованных методик выполнения измерений (МИ) показателей состава вод;
- соблюдение условий выполнения пробоподготовки и анализа, регламентированных методикой измерений (МИ), оформленных по ГОСТ 8.863 или другими нормативными документами;
- наличием в лаборатории системы качества измерений .

Вместе с элементом «управление документацией», который в соответствии с ГОСТ Р ИСО 17025 должен быть изложен в Руководстве по качеству лабораторий, мы имеем систему менеджмента (управления) качеством, аналогичную международной [1].

В лабораториях Государственной системы наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши Росгидромета внедрение элементов системы контроля качества начато в 1980 г. С того времени было разработано 3 нормативных документа по организации и проведению контроля качества гидрохимической информации, в соответствии с новыми требованиями Росстандарта. Последний разработанный ГХИ документ имеет статус РД и называется «Внутренний контроль качества гидрохимической информации» (РД 52.24.509-2015). Данный документ постоянно развивается. Так, например, в последней редакции, были включены алгоритмы контроля загрязнения при пробоотборе путём анализа холостых полевых проб в разных вариантах как это принято в соответствующих международных стандартах ИСО, а также контроль качества измерений с помощью карт Шухарта [2, 3]. В будущей редакции планируется добавление программных средств производства вычислений, разработанных нашим институтом. Отчёты по выполнению ВЛК лаборатории присылают в Гидрохимический институт в конце года по формам приложения в РД 52.24.509-2015. Правильность организации и выполнения ВЛК оценивается по 5-балльной системе. Оценки ежегодно доводятся до сведения лабораторий. Результаты оценки ВЛК за 2019- 2021 г.г. опубликованы в [4].

Кроме внутрилабораторного контроля (ВЛК) существует ещё внешний контроль качества (ВНК). ВНК ежегодно организует и проводит Гидрохимический институт по 2 - 4

показателям состава воды. С помощью внешнего контроля можно решать задачи, которые не выполнимы при проведении внутрилабораторного контроля:

- проверка единства и достоверности результатов химических анализов в сетевых лабораториях;
- оценка уровня освоения лабораториями вновь внедряемых методик;
- выявление качества химических анализов в отдельных лабораториях.

Кроме того следует иметь в виду, что получение результатов как можно более близких к истинному содержанию компонента в воде для наблюдательной сети принципиально необходимо, поскольку эти данные не только констатируют определенное состояние водной среды, но они применяются и для различных прикладных работ, в частности расчета выноса веществ, трансграничных переносов, балансовых расчетов.

За последние 5 лет был организован и проведен ВНК по следующим показателям:

- марганец, свинец, медь и цинк (2017 г);
- пределы обнаружения по всем показателям (2018 г);
- хлориды, сульфаты (2019 г), нитриты, нитраты (2020 г), кальций, жесткость (2021 г).

В приоритетный перечень веществ, определяемых при мониторинге водных объектов, включены биогенные вещества (азот аммонийный, азот нитритный, азот нитратный, фосфаты, фосфор общий, полифосфаты, кремний).

В 2022 г в рамках внешнего контроля качества измерений лаборатории выполнили работу по анализу контрольных растворов фосфора фосфатов и общего фосфора. Определение концентраций соединений фосфора входят в программу наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши государственной наблюдательной сети [5]

Целью проводимого внешнего контроля в 2022 г является оценка достоверности данных о концентрациях фосфора фосфатов и общего фосфора в природных водах, выдаваемых лабораториями. Для анализа ОК в основном лаборатории используют фотометрические методики, изложенные в РД 52.24.382-2019 (фосфор фосфатов) и РД52.24.387-2019 (общий фосфор). Методики аттестованы и внесены в Реестр аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

В общих случаях ВНК осуществляется путём рассылки образцов для контроля (ОК). Средствами контроля могут быть стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС) с известной гарантированной концентрацией контролируемого компонента. Образцы для контроля (ОК) готовят сами лаборатории путём добавки контрольного раствора в природную воду по схеме присланной ГХИ. Схема составлена так, чтобы определяемые концентрации находились внутри аттестованного диапазона методики.

Для данного внешнего контроля были приготовлены аттестованные растворы из веществ гарантированной чистоты: калий фосфорнокислый 1-замещённый, ч.д.а и водного раствора общего фосфора (ГСО 7241-96). Погрешность приготовления аттестованных растворов не превышала 1,2 %.

Пробирки с контрольными растворами и схемы выполнения анализов были разосланы в 94 лаборатории Росгидромета. В лабораториях исполнители должны были отвинтить пробку на пробирке, отобрать 5,0 см<sup>3</sup> контрольного раствора пипеткой с одной отметкой и перенести аликвоту в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, в которую предварительно добавлено 50 см<sup>3</sup> природной воды. Объем раствора довести до метки на колбе природной водой, перемешать и выполнить анализ пробы природной воды и пробы с добавкой по 2 параллельных определения. Результаты анализа контрольных проб в ГХИ оценивали по

коэффициенту, равному отношению полученной погрешности к нормированной в методиках[6]:

$$Z = \frac{|C_x - C|}{\Delta},$$

где:  $C$  – истинная концентрация добавки;  $C_x$  – найденная концентрация;  $\Delta$  – допустимое отклонение от истинной концентрации (погрешность определения для заданной концентрации добавки компонента). Допустимое отклонение рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2},$$

где  $\Delta_1$  - погрешность измерений массовой концентрации компонента в природной воде,  $\Delta_2$  - погрешность измерений массовой концентрации компонента в природной воде с добавкой контролируемого компонента.

При оценке результатов внешнего контроля использованы следующие критерии:

- при значении  $Z \leq 0,5$  результат оценен 5 баллами;
- при  $0,5 < Z \leq 1,0$  - 4 баллами;
- при  $1,0 < Z \leq 1,5$  – 3 баллами;
- при  $Z > 1,5$  – 2 баллами.

При этом результат, оцененный 3 баллами, является сомнительным, а результат, оцененный 2 баллами, имеет грубую погрешность и требует принятия корректирующих действий в работе лабораторий. В таблице представлена обобщённая характеристика качества измерений концентраций фосфора фосфатов и фосфора общего в природных водах лабораториями Росгидромета.

Таблица - Характеристика качества измерений концентраций фосфора фосфатов и фосфора общего.

Фосфор фосфатов (РД 52.24.382-2019)				
Всего результатов	5 баллов,%	4 балла, %	3 балла, %	2 балла,%
91	74	9	8	9
Фосфор общий (РД 52.24.387-2019)				
Всего результатов	5 баллов,%	4 балла, %	3 балла, %	2 балла,%
64	68	12	8	12

Результаты контроля были представлены в ежегодном «Обзоре состояния работ сети наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши РФ» (электронная версия) и по запросам лабораторий в виде писем.

Лаборатории, оценённые 2 и 3 баллами обязаны выяснить причины неудовлетворительного анализа, провести внеочередной оперативный контроль качества, проверить стабильность градуировочной характеристики методики, расчёты концентраций при отсутствии графика и прислать в ГХИ отчёт о корректирующих действиях.

Надо отметить, что лаборатории ответственно относятся к выполнению внешнего контроля качества измерений (ВНК), так как его результаты используются при подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий и влияют на оценку работы лаборатории.

Выводы:

1). Наличие системы контроля качества измерений в лабораториях обеспечивает доверие к представляемой ими информации.

2). В целом по сети лабораторий качество измерений концентраций фосфора фосфатов и фосфора общего можно охарактеризовать как удовлетворительное, так как только 9-12% результатов оценены 2 баллами.

### Список использованной литературы

1. ГОСТ Р ИСО 17025-2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
2. РМГ 76 - 2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
3. РД 52.24.509-2015 «Внутренний контроль качества гидрохимической информации» введен в действие Приказом Росгидромета № 528 от 03.09.2015 г.
4. А.А.Назарова, Т.О.Гончарова, Р.А.Белουσв Оценка качества мониторинга состава воды в сетевых лабораториях Росгидромета. Журнал «Контроль качества продукции» г. Москва, 2022 г, № 11, 4с.
5. РД 52.24.309-2016 «Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши» введен в действие Приказом Росгидромета № 585 от 20.12.2016 г.
6. Р 50.2.011-2005 Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сличений.

## EVALUATION OF THE QUALITY OF MEASUREMENTS OF WATER COMPOSITION INDICATORS

Nazarova A.A.<sup>1</sup>, Belousov R.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don

Abstract: There is the description of the measurement quality control system, which operates in the network laboratories of Roshydromet. The results of quality control measurements of concentrations of phosphate phosphorus and total phosphorus, carried out in 2022 in the laboratories of Roshydromet, are presented in this article. It has been established that, in general, the quality of measurements of the concentrations of phosphorus, phosphates and total phosphorus can be described as satisfying for the network of laboratories.

Keywords: measurement error, measurement quality control, control samples, control results.

### References

1. GOST ISO/IEC 17025-2009 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. RMG 76-2004 State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy
3. RD 52.24.509-2015 Internal quality control of hydrochemical information
4. Nazarova A.A., Goncharova T.O., Belousov R.A. Assessment of the quality of monitoring the composition of water in the network laboratories of Roshydromet// Magazine "Product Quality Control", Moscow. – 2022 – №11. P 4.
5. RD 52.24.309-2016 Organization and conduct of regime observations of the state and pollution of surface land waters
6. R 50.2.011-2005 State system for ensuring uniformity of measurements. Verification of the qualifications of testing (measuring) laboratories performing tests of substances, materials and

environmental objects (in composition and physicochemical properties) by means of interlaboratory comparisons