

Читайте и узнаете:

- как проходит процедура подтверждения правильности использования лабораторией стандартной методики;
- о плюсах и минусах применения в анализах экспресс-методик;
- какие алгоритмы внутрилабораторного контроля используются для оценки результатов экспериментальных исследований

Ключевые слова:

экспресс-методики, метрологические характеристики, фотометрические методики, внедрение

Внедрение экспресс-методик спектрофотометрического определения показателей качества воды

М.О. Тихонова

инженер 2-й категории ЗАО «РОСА»

Н.К. Куцева

начальник отдела физико-химических методов анализа ЗАО «РОСА», канд. хим. наук

А.Н. Русанова

начальник сектора контроля ре-агентов и радиометрии ЗАО «РОСА»

Общий принцип почти всех химических экспресс-методов анализа — это использование аналитических реагентов, представляющих собой заранее подготовленные растворы, порошки или полоски, обеспечивающие получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого эффекта [1]. При этом одно из главных преимуществ использования экспресс-методик заключается в возможности проводить анализ не в лаборатории, а на месте отбора пробы, что уменьшает вероятность ее изменения при хранении и транспортировке. В химиче-

Представлен анализ ряда действующих экспериментальных методик контроля качества воды, показаны их слабые и сильные стороны при внедрении

ском анализе экспресс-тестирование позволяет оценить присутствие и/или содержание химического компонента в образце без длительной и многостадийной пробоподготовки и использования сложных стационарных приборов, а также без привлечения высококвалифицированного персонала. Подобного рода анализы проводятся во многих отраслях деятельности — в медицине, геологии, экологии, в космической, пищевой, химической, добывающей отраслях промышленности и др.

Хотя экспресс-методики привлекают легкостью и скоростью выполнения анализа, при их использовании в отношении объектов окружающей среды, помимо плюсов, необходимо учитывать и серьезные минусы:

- недостаточную чувствительность, которая не всегда позволяет оценить содержание экотоксикантов на уровне и ниже предельно допустимой концентрации (ПДК);
- невысокую точность измерений;
- низкую селективность при анализе объектов сложного состава.

Кроме этого важно оценивать экономическую целесообразность применения экспресс-методик, так как в себестоимости такого анализа существенную долю составляет цена специального набора реактивов, которая намного выше цены обычных реактивов.

Лаборатории, обладая необходимым стационарным оборудованием для выполнения анализа различных типов вод с вы-

Внедрение экспресс-методик спектрофотометрического определения показателей качества воды

Сведения о внедряемых методиках

[табл. 1]

№	Номер (шифр) методики	Определяемый по-казатель	Заявленный диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (P = 0,95), %	Примечание
1	01.1:1.2.3.4.14-05 «Методика измерения массовой концентрации нитратов в пробах природных, питьевых, сточных и технологических вод фотометрическим методом»	Нитраты	0,4-4,5	25	
			4,5-25	20	
			25-110	15	
2	01.1:1.2.4.13-05 «Методика измерения массовой концентрации нитритов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Нитриты (при пересчете на азот)	0,005-1	20	
3	01.02.216 «Методика измерения массовой концентрации силикатов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Кремний (силикаты)	0,5-2	10	0,5-50 мг/дм ³ Процедура 1
			2-500	6	5-500 мг/дм ³ Процедура 2
4	01.02.228 «Методика измерения массовой концентрации меди в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Медь	0,02-0,1	32	
			0,1-1,0	20	
			1,0-8,0	7	
5	01.1:1.2.4.41-06 «Методика измерения массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Хлорид-ионы	2,5-10	15	2,5-25 мг/дм ³ Процедура 1
			10-250	10	10-250 мг/дм ³ Процедура 2
6	01.1:1.2.4.20-05 «Методика измерения массовой концентрации фторидов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Фториды	0,1-2,0	20	0,1-2,0 мг/дм ³ Процедура 1
			2,0-20	15	1,0-20,0 мг/дм ³ Процедура 2
7	01.1:1.2.3.63 «Методика измерения массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Сульфат-ионы (фотометрический метод)	25-300	10	
8	01.1:1.2.3.4.62 «Методика измерения массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных, питьевых, сточных и технологических вод турбидиметрическим методом»	Сульфат-ионы (турбидиметрический метод)	5-100	19	
			100-250	10	

сокой чувствительностью и селективностью, тем не менее внедряют экспресс-методики для выполнения анализов. Так, Аналитический центр ЗАО «РОСА» приобрел методики определения наиболее распространенных показателей качества вод на спектрофотометре Pharo 300 фирмы MERCK (см. табл. 1). Так как согласно требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009¹ лаборатория должна подтвердить, что может правильно использовать стандартную ме-

¹ ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» введен в действие Приказом Росстандарта № 41-ст от 04.04.2011 г.

тодику, были проведены процедуры внедрения, каждая из которых состояла из 3-х этапов:

1. Планирование работ
 - назначение сотрудника, ответственного за внедрение методики;
 - определение сроков выполнения работ;
 - приобретение необходимых реактивов, материалов и оборудования;
 - подготовка плана экспериментальных работ по проверке заявленных характеристик методики (диапазонов измерений, показателей точности, градуировочных характеристик и др.).

2. Выполнение экспериментальных исследований

- определение результата анализа холостой пробы и оценка необходимости учета полученного значения;
- анализ контрольных образцов разной концентрации во всем диапазоне измерений;
- апробация методик на реальных пробах и сравнение с результатами, полученными с использованием контрольной методики;
- анализ реальных проб с добавками с целью оценки мешающих влияний матрицы;
- обобщение полученных данных.

Главная тема

Контроль качества: лучший опыт

3. Оформление документации
- подготовка отчета;
 - подготовка акта экспериментальной проверки;
 - оформление акта внедрения.

В случае успешного воспроизведения характеристик, установленных в нормативном документе на методику анализа, принимается решение о ее внедрении. В противном случае об обнаруженных несоответствиях сообщают разработчику методики и просят их устранить, либо отказываются от применения этой методики. В некоторых случаях допускается применение методики с ограничениями, напри-

мер, по диапазонам измеряемых значений.

Результаты внедрения фотометрических методик

Оценку результатов экспериментальных исследований проводили с использованием алгоритмов внутрिलाбораторного контроля, описанных в РМГ 76-2014². Для каждого алгоритма (с использованием стандартных

² Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» введены в действие Приказом Росстандарта № 778-ст от 09.07.2014 г.

образцов, метода добавок, путем сравнения с контрольной методикой) рассчитывались нормативы контроля на основании приписанных показателей точности, которые сравнивались с результатами контрольных процедур.

Методика 01.1:1.2.3.4.14-05 «Определение массовой концентрации нитратов»

При проведении экспериментальных исследований было установлено, что результаты анализа холостой пробы нестабильны и значимы. Предположительно, это обусловлено окислением органических реактивов в процессе хра-

Сравнение результатов анализа по методике 01.1:1.2.3.4.14-05 с результатами, полученными с использованием контрольной методики

[Табл. 2]

№ п/п	Опорное значение мг/дм ³	Результат анализа без учета холостой пробы мг/дм ³	Результат анализа с учетом холостой пробы мг/дм ³	Результат контроля без учета холостой пробы мг/дм ³	Результат контроля с учетом холостой пробы мг/дм ³	Норматив контроля мг/дм ³	Заключение без учета холостой пробы + / -	Заключение с учетом холостой пробы + / -
1	0,4	1,5	0,60	1,10	0,20	0,10	-	-
3		1,1	0,20	0,70	0,20	0,10	-	-
6		1,4	0,50	1,00	0,10	0,10	-	+
8	0,5	1,5	0,60	1,00	0,10	0,13	-	+
9		1,2	0,30	0,70	0,20	0,13	-	-
12		1,6	0,70	1,10	0,20	0,13	-	-
13	0,8	2,4	1,50	1,60	0,70	0,20	-	-
17		2,3	1,40	1,50	0,60	0,20	-	-
18	1	2,3	1,40	1,50	0,60	0,20	-	-
21		2,1	1,20	1,10	0,20	0,25	-	+
22	1,6	2,9	2,00	2,90	2,00	0,25	-	-
27		3,1	2,20	1,50	0,60	0,40	-	-
29	2	2,7	1,80	1,10	0,20	0,40	-	+
32		2,6	1,70	1,00	0,10	0,40	-	+
33		2,8	1,90	0,80	0,10	0,50	-	+
35	2,5	3,5	2,60	1,00	0,10	0,63	-	+
38		3,5	2,60	1,00	0,10	0,63	-	+
41	3	4,6	3,70	1,60	0,70	0,75	-	+
42		4,5	3,60	1,50	0,60	0,75	-	+
45		4,6	3,70	1,60	0,70	0,75	-	+
46		4,2	3,30	1,20	0,30	0,75	-	+
47	5	6,7	5,80	1,70	0,80	1,00	-	+
50		6,9	6,00	1,90	1,00	1,00	-	+
51		6,4	5,50	1,40	0,50	1,00	-	+
52		6,5	5,60	1,50	0,60	1,00	-	+
53	10	11,2	10,30	1,20	1,20	2,00	+	+
55		11,7	10,80	1,70	0,80	2,00	+	+
56	25	27,7	26,80	2,70	1,80	5,00	+	+
60		29,0	28,10	4,00	3,10	5,00	+	+

Внедрение экспресс-методик спектрофотометрического определения показателей качества воды

нения. Полученные данные свидетельствуют, что при определении нитратов необходимо перед каждой серией анализов устанавливать и учитывать в расчетах значение холостого опыта.

Как видно из *табл. 2*, без учета холостой пробы результаты анализа можно считать достоверными, начиная с 10 мг/дм³. Однако если учитывать результаты анализа холостой пробы, то показатели точности достигаются уже при концентрации нитратов 2 мг/дм³. К сожалению, получить надежные результаты на уровне предела определения 0,4 мг/дм³ не удалось даже с учетом холостой пробы.

При сравнении результатов анализа реальных проб, полученных экспресс-методикой и контрольной методикой [3] (метод ионной хроматографии ПНД Ф 14:2:4.176-2000), были получены сопоставимые значения. Таким образом, был сделан вывод: данная методика может применяться для определения нитратов в диапазоне от 2 до 110 мг/дм³ при условии учета холостой пробы.

Методика 01.1:1.2.4.13-05 «Определение массовой концентрации нитритов»

Эксперимент заключался в проверке показателей точности на контрольных образцах, приготовленных с использованием стандартного образца, и реальных проб с добавками. Результаты анализа контрольных образцов ($N = 48$) показали, что заявленный предел определения (0,005 мг/дм³) недостижим. При анализе реальных проб с добавками были получены удовлетворительные результаты в диапазоне измеряемых концентраций 0,02 – 1 мг/дм³.

Сравнение результатов анализа проб, полученных по процедуре 1 методики 01.02.216, с результатами, полученными с использованием контрольной методики

[табл. 3]

Номер пробы	Результат анализа по контрольной методике, мг/дм ³	Результат анализа по экспресс-методике, мг/дм ³	Результат контрольной процедуры, мг/дм ³	Норматив контроля, мг/дм ³	Заключение + / -
1	2,4	2,8	0,40	0,32	-
2	2,5	3,0	0,50	0,33	-
3	2,4	2,8	0,40	0,32	-
4	2,0	2,6	0,60	0,27	-
5	2,7	3,2	0,50	0,36	-
6	2,0	2,6	0,60	0,27	-
7	2,4	2,8	0,40	0,32	-
8	2,7	3,1	0,40	0,35	-
9	2,0	2,6	0,60	0,27	-
10	2,5	3,0	0,50	0,33	-

Методика 01.02.216 «Определение массовой концентрации силикатов (кремния)»

В методике предлагается две процедуры анализа — в зависимости от содержания кремния в пробе (*см. табл. 1*).

1. При выполнении анализа контрольных образцов, приготовленных с использованием стандартного образца ($N = 29$) по процедуре 1, заявленные значения показателей точности были получены в диапазоне концентраций от 2,0 до 50 мг/дм³. При анализе контрольных образцов с меньшими концентрациями (0,5–2,0 мг/дм³) были получены неудовлетворительные результаты, демонстрирующие невозможность выполнения анализа с погрешностью $\pm 10\%$.

При сравнении результатов анализа реальных проб, полученных по процедуре 1, с результатами, полученными с использованием контрольной методики (фотометрического метода НДП 10.1:2:3.100–2008 [2]) (*табл. 3*), норматив контроля не был достигнут, что можно объяснить малым значением показателя точности экспресс-методики

($\pm 6\%$) для диапазона измерений 2–50 мг/дм³. Для сравнения: показатель точности контрольной методики для тех же уровней содержания кремния (при $P = 0,95$) составляет $\pm 14\%$. Таким образом, на основании проведенных работ с использованием процедуры 1 для методики 01.02.216 был установлен нижний предел определения — 2 мг/дм³.

2. При выполнении измерений по процедуре 2 прибор округляет значения концентраций до «целых чисел», что вносит дополнительную погрешность. Проверка на контрольных образцах не позволила получить удовлетворительные результаты при проведении анализа по процедуре 2 в диапазоне измерений концентраций от 5 до 30 мг/дм³.

Поскольку содержание кремния в реальных образцах, как правило, не превышает 50 мг/дм³, для лаборатории оказалось вполне достаточным внедрить процедуру 1.

Методика 01.02.228 «Определение массовой концентрации меди»

Результаты экспериментальной проверки показали, что уста-

Главная тема

Контроль качества: лучший опыт

Метод сравнения с контрольной методикой

[табл. 4]

Номер пробы	Результат анализа по контрольной методике, мг/	Результат анализа по экспресс-методике, мг/дм ³	Результат контрольной процедуры, мг/дм ³	Норматив контроля, мг/дм ³	Заключение + / -
1	22,7	39	16	4	-
2	46,4	62	16	7	-
3	41	53	12	6	-
4	35	38	3	4	+
5	66,5	89	23	9	-
6	54	83	29	8	-
7	59,1	72	13	8	-
8	43,1	52	9	6	-
9	97,5	124	27	13	-
10	80,4	106	26	11	-

новленные при аттестации методики метрологические характеристики достигнуты во всем диапазоне измерений при использовании метода добавки, контрольных образцов и сравнения с контрольной методикой.

Методика 01.1:1.2.4.41-06 «Определение массовой концентрации хлорид-ионов»

Данная методика рекомендует две процедуры проведения анализа в зависимости от концентрации хлоридов в растворе (см. табл. 1). Исследования показали, что с увеличением времени экспозиции окрашенного раствора результаты измерений могут существенно изменяться, поэтому необходимо выполнять измерения сразу же после окончания реакции, хотя в методике указано, что окраска стабильна в течение 30 минут.

Установленный методикой показатель точности был достигнут в эксперименте по процедуре 1 для растворов с концентрацией хлоридов от 2,5 до 25 мг/дм³. При выполнении работ по процедуре 2 показатель точности был подтвержден для концентраций более 30 мг/дм³, при этом в диапазоне концентраций от 10 до

30 мг/дм³ результаты контроля были отрицательными. Таким образом, при реализации методики в доступных измерениях был выявлен «провал» в диапазоне от 25 до 30 мг/дм³.

Методика 01.1:1.2.4.20-05 «Определение массовой концентрации фторидов»

Методика рекомендует две процедуры проведения анализа в зависимости от концентрации фторидов (см. табл. 1).

В ходе экспериментальных работ пределов определения, заявленных разработчиком методики по процедурам 1 и 2, достичь не удалось. Фактический предел определения по процедуре 1 установлен на уровне 0,4 мг/дм³, а по процедуре 2 — на уровне 2 мг/дм³. В установленных диапазонах измерений на реальных пробах удовлетворительные результаты показал метод добавок.

Методика 01.1:1.2.3.63 «Определение массовой концентрации сульфатов фотометрическим методом»

При анализе контрольных образцов с установленными опорными значениями были получе-

ны удовлетворительные результаты, предел определения 25 мг/дм³ подтвердился. При анализе реальных проб с добавкой были также получены удовлетворительные результаты. Однако при сравнении результатов анализов реальных проб экспресс-методикой с результатами, полученными контрольной методикой [3] (метод ионной хроматографии) была выявлена существенная систематическая погрешность 25 — 50 % (см. табл. 4).

Методика 01.1:1.2.3.4.62 «Определение массовой концентрации сульфатов турбидиметрическим методом»

Результаты экспериментальной проверки показали, что установленные методикой метрологические характеристики достигнуты во всем диапазоне измерений, проверка экспресс-методики на реальных пробах при сравнении с результатами, полученными контрольной методикой [3] (метод ионной хроматографии), также показали удовлетворительные результаты. К сожалению, себестоимость анализов с использованием турбидиметрического метода выше, чем с применением фотометрического метода из-за разницы в стоимости комплектов реактивов в расчете на одно определение.

Использованная литература:

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.

2. НДП 10.1:2:3.100-08 «Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм кремния в питье-

Внедрение экспресс-методик спектрофотометрического определения показателей качества воды

Результаты внедрения методик с комментариями

[табл. 5]

Номер (шифр) методики	Определяемый показатель	Заявленный диапазон измерений, мг/дм ³	Реальный диапазон измерений, мг/дм ³	Комментарии
01.1:1.2.3.4.14-05 «Методика измерения массовой концентрации нитратов в пробах природных, питьевых, сточных и технологических вод фотометрическим методом»	Нитраты	0,4-110	2-110	Предел определения выше, чем установлено методикой. Необходимо устанавливать и учитывать при расчете результата анализа значение холостой пробы
01.1:1.2.4.13-05 «Методика измерения массовой концентрации нитритов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Нитриты (в пересчете на азот)	0,005-1	0,02-1	Предел определения выше, чем установлено методикой
01.02.216 «Методика измерения массовой концентрации силикатов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Кремний (силикаты)	0,5-50 Процедура 1	2-50 Процедура 1	Предел определения выше, чем установлено методикой по процедурам 1 и 2. Отказ от процедуры 2 в связи с отсутствием необходимости проводить измерения в диапазоне св. 50 до 500 мг/дм ³
		5-500 Процедура 2	—	
01.02.228 «Методика измерения массовой концентрации меди в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Медь	0,02-8	0,02-8	
01.1:1.2.4.41-06 «Методика измерения массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Хлорид-ионы	2,5-25 Процедура 1	2,5 — 25 Процедура 1	Невозможность проведения измерений в диапазоне 25-30 мг/дм ³ . Необходимо проводить измерения сразу после завершения реакции, так как в методике некорректно установлено время стабильности окраски
		10-250 Процедура 2	30-250 Процедура 2	
01.1:1.2.4.20-05 «Методика измерения массовой концентрации фторидов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Фториды	0,1-2 Процедура 1	0,4-2 Процедура 1	Пределы определения выше, чем установлено методикой
		1-20 Процедура 2	2-20 Процедура 2	
01.1:1.2.3.63 «Методика измерения массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом»	Сульфат-ионы (фотометрический метод)	25-300	—	Требуется пересмотреть методики, так как на реальных пробах выявлена значимая систематическая погрешность
01.1:1.2.3.4.62 «Методика измерения массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных, питьевых, сточных и технологических вод турбидиметрическим методом»	Сульфат-ионы (турбидиметрический метод)	5-250	5-250	Самая высокая себестоимость 1 анализа среди всех внедряемых методик

вых, природных и сточных водах фотометрическим методом в виде синей формы молибдокремниевой кислоты».

3. ПНД Ф 14:2:4.176-2000 (издание 2014 г.) «Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в природных и питьевых водах методом ионной хроматографии».



Резюме

Выявлен ряд недостатков экспресс-методик, что привело к невозможности применения некоторых из них во всех указанных диапазонах измерений с заявленными погрешностями. Кроме того, в некоторых случаях требуется внести уточнения в процедуру анализа. Результаты внедрения методик с комментариями представлены в табл. 5.