

# Опыт проведения межлабораторных сравнительных испытаний: обеспечение сопоставимости результатов анализа

УДК 54.08

А. В. Карташова, к. б. н.<sup>1</sup>, Л. В. Тропынина<sup>2</sup>

Обсуждаются результаты участия лабораторий в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) и методические проблемы определения взвешенных веществ в питьевой воде. Рассмотрены требования некоторых методик к процедуре фильтрования пробы и возможные причины получения несопоставимых результатов измерений. Обращено внимание на необходимость актуализации методической базы аналитического контроля качества объектов окружающей среды и применения матричных стандартных образцов с целью обеспечения метрологической прослеживаемости измерений. Для получения сопоставимых результатов участники МСИ должны выполнять правила обращения с образцами, установленные провайдером, а также соблюдать требования методики.

**Ключевые слова:** сопоставимость результатов, метрологическая прослеживаемость, межлабораторные сравнительные испытания, взвешенные вещества

Провайдер проверок квалификации лабораторий обязан при разработке программ межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) оценивать методики, применяемые лабораториями, с точки зрения получения сопоставимых результатов. Как правило, провайдер не ограничивает участников в выборе метода испытаний, полагая, что допущенные к практическому применению стандартные методы определения одной и той же характеристики анализируемого объекта обеспечивают метрологическую сопоставимость результатов измерений\*.

Современная методическая база аналитического контроля качества объектов окружающей среды обширна и многообразна. Сегодня у лабораторий

есть возможность выбирать методики и определять одну и ту же характеристику объекта с использованием разных методов анализа [1]. И, если на стадии выполнения измерений в большинстве случаев метрологическая прослеживаемость обеспечивается путем применения стандартных образцов и калиброванных средств измерений, то оценить влияние пробоподготовки не всегда представляется возможным. Именно в таких случаях особое значение приобретает участие лабораторий в программах проверок квалификации или иных МСИ.

Насколько важно точно следовать процедуре пробоподготовки для получения сопоставимых результатов можно проиллюстрировать на результатах раунда МСИ по определению содержания взвешенных веществ в воде. Данный вид анализа очень востребован и выполняется во многих лабораториях, т. к. содержание взвешенных веществ нормируется в различных типах вод (питьевых, природных, сточных).

Процедура проведения анализа очень проста – пробу воды фильтруют через предварительно

<sup>1</sup> ЗАО «РОСА», Москва.

<sup>2</sup> kartashova@rossalab.ru.

\* Метрологическая сопоставимость: сопоставимость результатов измерений для величин данного рода, которые метрологически прослеживаются к одной и той же основе для сравнения [1].

**Таблица 1.** Сведения о применяемых методиках

Методики анализа	Рекомендации по фильтрованию	Количество лабораторий
ПНД Ф. 14.1:2:4.254	Фильтры мембранные любого типа с диаметром пор 0,45 мкм или бумажные «синяя лента»	25
ПНД Ф. 14.1:2:3.110	Фильтры мембранные «Владипор», типа МФАС-ОС-2, 0,45 мкм с трехкратным кипячением 5–10 минут или бумажные фильтры «синяя лента»	4
РД 52.24.468	Фильтры мембранные «Владипор» типа МФАС-ОС-2, 0,45 мкм с однократным кипячением 5–10 мин или «Владипор» типа МФАС-ВА, 0,45 мкм, без кипячения или бумажные фильтры «синяя лента»	2

взвешенный фильтр, который потом высушивают и снова взвешивают. По разнице масс рассчитывают содержание в пробе взвешенных веществ. Результаты гравиметрического измерения прослеживаются к единицам массы, поскольку лаборатории используют калиброванные весы, а контроль точности измерений массы осуществляется с помощью эталонных гирь. Объем пробы измеряют с помощью калиброванной или поверенной мерной посуды. Однако обеспечить прослеживаемость результатов с учетом процедуры пробоподготовки не представляется возможным из-за отсутствия соответствующего стандартного образца. Различия в пробоподготовке, а, именно, в используемых фильтрах, могут привести к несопоставимым результатам измерений, т. к. в составе взвешенных веществ могут быть частицы разных размеров. В зависимости от размера пор используемых фильтров на них будут задерживаться те или иные фракции.

В рассматриваемом раунде МСИ, который проводился в 2021 году, принимала участие 31 лаборатория. Провайдер предоставил лабораториям образец, имитирующий питьевую воду, и содержащий нерастворимые в воде вещества.

Метод гравиметрического определения взвешенных веществ в воде описан в нескольких документах [2–4]. В табл. 1 представлены методики, которые использовались участниками раунда.

Из таблицы видно, что в большинстве случаев применялась методика, описанная в ПНД Ф 14.1:2:4.254. Все методики разрешают проводить фильтрование либо через мембранный, либо через бумажный фильтр. Однако в ПНД Ф. 14.1:2:4.254 приведен критерий выбора фильтра: «Для условно чистых проб (питьевых и природных вод) рекомендуется использовать мембранный фильтр. Для сточных вод – бумажный фильтр», другие методики таких рекомендаций не содержат. Методики, описанные в ПНД Ф. 14.1:2:3.110 и РД 52.24.468, допускают применение как мембранных, так и бумажных фильтров, опираясь не на объективные критерии, а на оснащенность лаборатории: «Использование

бумажных фильтров допускается в случае отсутствия в лаборатории устройства для вакуумного фильтрования с мембранным фильтром. В этом случае в рабочем журнале указывается, что результат измерений получен с использованием бумажного фильтра».

Принимая во внимание, что размер пор фильтра оказывает существенное влияние на результат измерения, провайдер в Инструкции по применению образца сообщил о необходимости проводить фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Полученные от участников раунда результаты с большим количеством неадекватно низких значений по сравнению с установленным опорным значением, вызвали сомнение у провайдера в том, что лаборатории проводили фильтрование через мембранные фильтры. Проведенный опрос лабораторий-участниц показал, что половина лабораторий проигнорировала указания провайдера и провела фильтрование образца через бумажный фильтр, потеряв при этом мелкодисперсную фракцию. Отклонение от установленной провайдером процедуры пробоподготовки привело к значительному разбросу значений и высокому уровню сомнительных и неудовлетворительных результатов.

В табл. 2 приведены данные о фильтрах, которые использовали лаборатории, выполняющие анализ по ПНД Ф 14.1:2:4.254.

Из шести лабораторий, применявших другие методики, две лаборатории фильтровали образец через бумажный фильтр, остальные – через мембранный фильтр «Владипор».

При опросе провайдером участников, нарушивших Инструкцию по применению образца, выяснилось, что у них либо отсутствовали мембранные фильтры, либо не было установки для фильтрования через мембраны. При этом лаборатории ссылались на разрешение методик осуществлять фильтрование через бумажный фильтр при отсутствии возможности применить мембранный фильтр. Но такое отступление есть только в методиках ПНД Ф. 14.1:2:3.110

**Таблица 2.** Сведения о применяемых фильтрах

Используемый фильтр	Количество участников
Бумажный фильтр «синяя лента», 1 мкм	11
Бумажный фильтр «белая лента», 3 мкм	1
Мембранный фильтр «Владипор», 0,45 мкм	7
Мембранный фильтр Millipore, 0,45 мкм	1
Мембранный фильтр Sartorius, 0,45 мкм	1
Мембранный фильтр «Владипор», 0,8 мкм	1
Тип фильтра не указан	3

и РД 52.24.468, а в ПНД Ф 14.1:2:4.254 в явном виде указано, что питьевые воды фильтруют через мембранный фильтр. В связи с этим возникает вопрос: каким образом лаборатории внедряли ПНД Ф 14.1:2:4.254 для анализа питьевых вод?

Следует отметить, что мембранные фильтры марки «Владипор» МФАС-ОС-2 предназначены для выполнения санитарно-бактериологических исследований. Для проведения физико-химических исследований они были рекомендованы более 30 лет назад, т.к. других фильтров на тот момент в распоряжении лабораторий не было. Такие фильтры готовят к работе кипячением в течение 10–15 минут. В методике ПНД Ф. 14.1:2:3.110 кипячение рекомендовано проводить трижды по 5–10 минут, а в РД 52.24.468 – однократно. Насколько разница в процедуре подготовки фильтров может оказать влияние на результаты судить сложно из-за отсутствия достаточного количества данных. Сегодня на рынке можно найти много разных мембранных фильтров, не требующих предварительного кипячения, в том числе производства фирмы «Владипор».

Мы привели всего один пример, демонстрирующий несовершенство методической базы с точки зрения метрологической сопоставимости результатов измерений. Более чем 20 летний опыт ЗАО «РОСА» по проведению МСИ показывает, что таких примеров очень много. Особенно остро стоит эта проблема в области аналитического контроля состава почв, грунтов, отходов и других твердых объектов, в первую очередь, из-за отсутствия матричных стандартных образцов.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Методическая база аналитического контроля качества объектов окружающей среды нуждается в актуализации с целью обеспечения сопоставимости результатов измерений

и учета современного состояния материально-технического оснащения лабораторий.

2. При внедрении методик лаборатории должны уделять особое внимание процедуре пробоподготовки, оценивая все факторы, оказывающие влияние на результаты измерений и подтверждая выполнение требований методики. При грамотно выполненной верификации методики ПНД Ф 14.1:2:4.254 специалисты лаборатории знали бы, что заменять мембранные фильтры на бумажные недопустимо.
3. При отсутствии адекватных сертифицированных стандартных образцов лабораториям необходимо использовать иные возможности для проведения результативного контроля точности результатов измерений: разрабатывать стандартные образцы предприятия, регулярно принимать участие в программах проверки квалификации, применять такие алгоритмы контроля, как метод добавок, разбавления и варьирования навесок, сравнения с другой методикой.
4. При участии в программах проверки квалификации лаборатории должны строго следовать указаниям провайдера для получения сопоставимых результатов, принимая эти указания как требования заказчика.

## Литература

1. РМГ 2902913. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2014. 60 с.
1. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом (Издание 2017 года).
2. ПНД Ф. 14.1:2:3.110-97. Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом (Издание 2016 года).
3. РД 52.24.468-2019. Массовая концентрация взвешенных веществ и сухого остатка. Методика измерений гравиметрическим методом (утв. Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды 30.12.2019 г.).

