

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 внутрилабораторного 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 методов 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.