

KARELIA

CBC // Cross-border cooperation



Project KA5016

«Joint cross-border environmental monitoring system» (ECO-bridge)

Отчет по результатам межлабораторных сравнительных анализов (интеркалибрация)

Июнь 2019

Содержание

1. Участники	2
2. Основная цель	2
3. Отбор проб, пробы и проанализированные компоненты.....	2
4. Контрольные пробы	3
5. Заключение	3
5.1. Анализ разделенных проб воды (поверхностная речная вода).....	4
5.2. Контрольные пробы	4
6. Рекомендации	4
Таблица 1. Результаты анализа разделенной пробы природной поверхностной воды реки Тохма	6
Таблица 2. Контрольные (синтетические) пробы, приготовленные ЛМЗОС КарЦГМС	7
Таблица 4. Результаты измерений контрольной (синтетической) пробы, подготовленной в ЛМЗОС	8
Таблица 5. Результаты измерений синтетической пробы, подготовленной в SAVO-Karjala Environmental Research	9
Приложение 1. Список параметров качества воды и аналитических методов, использованных лабораториями, участвовавшими в интеркалибрации	10

1. Участники

В период 24.01-28.02.2019 были проведены межлабораторные сличительные испытания (интеркалибрация). Участники интеркалибрации: Аналитические лаборатории Куорю (Финляндия), Joensuu (Финляндия), Лаборатория мониторинга загрязнения окружающей среды (ЛМЗОС) КарЦГМС (Карелия, РФ). В отборе проб с финской стороны участвовали сотрудники Института окружающей среды Финляндии SYKE.

2. Основная цель

Основная цель данного мероприятия – сравнение аналитических методов, используемых лабораториями – участниками интеркалибрации, а также сравнение сопоставимости результатов по параметрам качества воды. Пробы воды из р. Тохмайоки были отобраны совместно одним и тем же методом. Помимо этого, обе стороны подготовили синтетические (контрольные) пробы, которые были проанализированы в условиях незнания приписанных концентраций.

3. Отбор проб, пробы и проанализированные компоненты

Совместный отбор проб проводился по российскому РД 52.24.309-2016. Отбор проб проводился в России на трансграничном водном объекте река Тохмайоки представителями КЦГМС и SYKE 23.01.2019.

Поверхность реки была открыта с помощью ледобура, прорубь очищена ото льда с помощью эмалированного дуршлага. Отбор был проведен с помощью пятилитрового эмалированного ведра, отнесен к машине (на расстояние около 50 м), где проба была разделена по бутылкам для проб.



Отбор проб на реке Тохмайоки.

Разделенная проба была проанализирована по следующим параметрам:

Нутриенты

- $\text{NH}_4\text{-N}$ (ammonium nitrogen)
- $\text{PO}_4\text{-P}$ (phosphate phosphorus)
- $\text{NO}_2\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N}$ (nitrate nitrogen and nitrate nitrogen as sum or separately)
- Total P (total phosphorus)
- Total N (total nitrogen)

Металлы

- Total Fe (total iron)
- Total Mn (total manganese)

Взвешенные вещества

- Массовая концентрация ВВ в жидкости, обычно измеряемая посредством фильтрации, центрифугирования и сушкой в особых условиях.

Участники использовали стандартные методы, которые применяются ими в повседневных операциях (Приложение 1). Лаборатория КарЦГМС использовала методы, соответствующие области аккредитации лаборатории (Аттестат аккредитации № RA.RU.511024 от 12.08.2015 г.). Savo-Karjala Environment laboratory имеет аккредитацию (SFS-EN ISO/IEC 17025:2005) и использует стандартные методы SFS-ISO.

Результаты анализов представлены в Таблице 1.

4. Контрольные пробы

Подготовка и обмен контрольными образцами с фиксированными концентрациями определяемых элементов и схемами анализов

- Из соответствующих определяемым элементам стандартных образцов (ГСО) были приготовлены контрольные пробы - ОК (образцы контроля).
- Перечни образцов контроля с присвоенным им шифром и приписанными значениями ОК представлены в таблицах 2 и 3.
- Стороны - участники интеркалибрации на рабочей встрече 23.01.2019г в г. Сортавала обменялись образцами контроля и холостыми пробами (Blank samples) перед процедурой забора проб из реки Тохма.
- Результаты качественных химических анализов лабораторий, участников интеркалибрации, представлены в таблицах 4 и 5.

5. Заключение

Полную программу интеркалибрации анализа всех контрольных проб выполнили лаборатории ЛМЗОС и в лаборатории SAVO-Karjala Environmental Research в Куопио.

Анализы $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N}$ (отдельно) были проведены в лаборатории SAVO-Karjala Environmental Research в Куопио и Йоэнсуу. ЛМЗОС КарЦГМС отдельно проанализировала $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$.

5.1. Анализ разделенных проб воды (поверхностная речная вода)

Выявлена неудовлетворительная сходимостъ измерений по некоторым параметрам (Таблица 1).

Отмечены значительные расхождения в определении содержания компонентов марганца, взвешенных веществ, азота аммонийного и фосфора.

Разница в полученных результатах частично связана с особенностями подготовки проб и разницей в методах анализа. Например, взвешенные вещества фильтруются из воды с применением фильтров разных типов, в КЦГМС используется фильтр с диаметром пор 0.45 μm , а в лаборатории Savo-Karjala – стекловолоконный фильтр, который позволяет более крупным частицам (с размером больше 0.45 μm) вымываться.

Результат анализа по марганцу зависит, по большому счету, от того, насколько Mn разрушается при взаимодействии с частицами в речной воде. Разницы в результатах анализа контрольных проб по марганцу не наблюдается (Таблица 5), а то время как результаты анализа проб речной воды отличаются значительно (Таблица 1).

Особенности проведения подготовки проб и анализа природной воды в лабораториях Финляндии и ЛМЗО будут изучены в рамках Проекта при посещении лаборатории в Финляндии, что позволит провести более детальный анализ полученных несоответствий результатов качественного химического анализа проб.

5.2. Контрольные пробы

Контрольные образцы, приготовленные в ЛМЗОС КарЦГМС для SYKE, сопровождались приложенными инструкциями по приготовлению (разбавлению) контрольных образцов из основных растворов. Тем не менее, данная предлагаемая процедура не была реализована лабораториями Куопио и Йоэнсуу, которые выполняли анализ основных растворов, так как в финских лабораториях не заметили инструкций по разведению проб. Помимо этого, необходимость разбавлять контрольные пробы была неожиданной.

Полученные результаты анализа контрольных образцов можно считать удовлетворительными по большинству показателей с учетом доверительных интервалов установленной погрешности применяемых методов анализа.

Поскольку лаборатория Куопио не разбавляла контрольные пробы дистиллированной водой по инструкции КЦГМС, все другие параметры (кроме $\text{PO}_4\text{-P}$) были на том же уровне, что в неразведенных российских контрольных образцах. Результат по $\text{PO}_4\text{-P}$ оказался очевидно выше, чем приписанная концентрация неразбавленной пробы (Таблица 4).

Результаты анализа синтетических проб, подготовленных лабораторией Savo-Karjala представлены в Таблице 5. Результат ЛМЗОС КарЦГМС по общему P очевидно выше исходной концентрации. Результат ЛМЗОС КарЦГМС по общему железу ниже исходной концентрации.

6. Рекомендации

Рекомендуется, чтобы сотрудники КарЦГМС прошли профессиональный тест, организованный SYKE. В этих испытаниях принимают участие все финские

лаборатории, а иногда и лаборатории в других странах. Годовая схемы проверки квалификации и межлабораторных сравнительных испытаний опубликованы на сайте SYKEю

Очень подходящая матрица и переменные для KarChem включены в программу на 2020 год.

Различия в пробоподготовке и методах анализа природных вод в финских лабораториях и ЛМЗОС КарЦГМС должны быть изучены более подробно.

ЛМЗОС КарЦГМС еще не имеет аналитического метода для общего азота. Это базовая переменная качества воды и важный показатель нутриентов природных вод, и поэтому очень рекомендуется, чтобы ЛМЗОС КарЦГМС имел его.

Таблица 1. Результаты анализа разделенной пробы природной поверхностной воды реки Тохма

Наименование компонента	Куопио		Йоэнсуу		ЛМЗОС		
	Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность %	Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность %	Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность %	Доверительный диапазон полученного результата $\mu\text{g/l}$
NH ₄ -N	41.7	13	43.4	12	24 ± 10	41	14 - 34
PO ₄ -P	9.3	12	-	-	13 ± 3	23	10 - 16
NO ₂ -N+NO ₃ -N	210	8	213	15	242 ± 64	26	178 - 306
Total P	22.6	15	-	-	34 ± 6	17	28 - 40
Total N	688	15	-	-	-	-	-
Total Fe	1130	10	-	-	1420 ± 150	10	1270 - 1570
Total Mn	27.6	10	-	-	99 ± 13	13	86 - 112
Suspended solids*)	1080	8	-	-	6950 ± 400	57	2950 - 10950

**) Взвешенные вещества: Взвешенные вещества: Savo-Karjala использует стекловолоконный фильтр. Указать точный размер его пор невозможно. В ЛМЗОС используется фильтр с порами в 0.45 μm .*

Таблица 2. Контрольные (синтетические) пробы, приготовленные ЛМЗОС КарЦГМС

Наименование компонента	Используемый ГСО или реактив	Диапазон для разбавленной пробы $\mu\text{g/l}$	Номер бутылки	Приписанная концентрация в неразбавленной пробе $\mu\text{g/l}$
$\text{NH}_4\text{-N}$	SSRS 7747-99	10 - 20	1	9940
$\text{PO}_4\text{-P}$	SSRS 7748-99	3 - 10	2	7990
$\text{NO}_2\text{-N}$	SSRS 7753-2000	180 - 230	4	-
$\text{NO}_3\text{-N}$	SSRS 820-2000	180 - 230	5	10050
Total P	SSRS 7241-96	10 - 20	3	9800
Total Fe	SSRS 7835-2000	1300 - 1500	6	50000

Таблица 3. Контрольные (синтетические) пробы, приготовленные в SAVO-Karjala Environmental Research

Наименование компонента	Диапазон $\mu\text{g/l}$	Приписанная концентрация $\mu\text{g/l}$
$\text{NH}_4\text{-N}$	10 - 20	18
$\text{PO}_4\text{-P}$	3 - 10	9
$\text{NO}_2\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N}$	180 - 230	200
Total P	10 - 20	15
Total N	550 - 650	600
Total Fe	1300 - 1500	1400
Total Mn	100 - 150	130

Таблица 4. Результаты измерений контрольной (синтетической) пробы, подготовленной в ЛМЗОС

Наименование компонента	Приписанная концентрация в нерастворенной пробе $\mu\text{g/l}$	Куопио		Йоэнсуу		Приписанная концентрация в растворенной пробе, $\mu\text{g/l}$	ЛМЗОС*	
		Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность, %	Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность, %		Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность, %
NH ₄ -N	9940	9400	12	9710	10	20	23	± 10
PO ₄ -P	7990	9490	10	Без анализа	-	10	10	± 4
NO ₂ -N+NO ₃ -N	10050	11300	8	11000	15	200	180	± 50
Total P	9800	9770	12	Без анализа	-	14.7	13.4	-
Total N	Без контрольной пробы	Без анализа		Без анализа	-	-	-	-
Total Fe	50000	50700	10	Без анализа	-	1500	1590	± 160
Total Mn	10000	10000	10	Без анализа	-	150	130	± 17

** К контрольным пробам, приготовленным ЛМЗОС, были приложены инструкции по приготовлению контрольных образцов, но лаборатории Куопио и Йоэнсуу провели анализы без разбавления. Сотрудники ЛМЗОС выполнили анализы в соответствии с инструкцией.*

Таблица 5. Результаты измерений синтетической пробы, подготовленной в SAVO-Karjala Environmental Research

Наименование компонента	Приписанная концентрация $\mu\text{g/l}$	Куопио		Йоэнсуу		ЛМЗОС		
		Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность, %	Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность, %	Результат $\mu\text{g/l}$	Погрешность, %	Доверительный интервал $\mu\text{g/l}$
$\text{NH}_4\text{-N}$	18	16.8	13	19.1	26	22	45	12 - 32
$\text{PO}_4\text{-P}$	9	7.9	13	Без анализа	-	10	...	6 - 14
$\text{NO}_2\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N}$	200	205	8	Без анализа	15	223	26	164 - 282
Total P	15	15.8	15	Без анализа	-	25	24	19 - 31
Total N	600	625	10	Без анализа	-	Без анализа	-	-
Total Fe	1400	1390	10	Без анализа	-	1260	11	1120 - 1400
Total Mn	130	136	8	Без анализа	-	127	13	111 - 143

Приложение 1. Список параметров качества воды и аналитических методов, использованных лабораториями, участвовавшими в интеркалибрации

Показатель	Лаборатория	Методы	Диапазон метода/предел чувствительности ¹⁾	Отбор и хранение проб			
				Сосуд для проб	Условия хранения	Место проведения анализа	Период проведения анализа
Ammonium nitrogen (NH ₄) ⁺	КЦГМС ЛМЗОС	РД 52.24.383-2005	0.02-1.0 mg/dm ³	Полимерный материал или стекло	1. Не хранится 2. Хранение при pH <2 3. Заморозка до -20 – -40°C	Лаборатория	1. 6 ч 2. 3-4 дня 3. Долгосрочно
	Savo-Karjala	Внутренние, флуорометрические, подтверждающий факторный анализ (на основе аналитического метода A157/158)	5 µg/l	Полимерный материал	Не хранится	Лаборатория	24 ч
Phosphate phosphorus (PO ₄ ³⁻)	КЦГМС ЛМЗОС	РД 52.24.382-2006, п 11	0.010-0.2 mg/dm ³	1.-2. Стекло 3. Полимерный материал	1. Не хранится 2. Хранение при 3-6° С с добавлением хлороформа 3. Заморозка до -20 – -40°C	Лаборатория	1. 4 ч 2. 3 дня 3. Долгосрочно
	Savo-Karjala	Внутренние, колриметрические, проточно-инжекционный анализ (на основе SFS-EN ISO 15681-1:2005, Part 1.)	2 µg/l	Полимерный материал	Не хранится		24 ч

Nitrite nitrogen (NO₂)	КЦГМС ЛМЗОС	РД 52.24.381-2006	0.01-0.25 mg/dm ³	Полимерный материал или стекло	1. Не хранится 2. Хранение при 3-6° С 3. Заморозка до -20 – -40°С	Лаборатория	1. 2 h 2. 24 h 3. Долгосрочно
	Savo-Karjala	SFS-EN ISO 13395:1997	2 µg/l	Полимерный материал	Не хранится	Лаборатория	24 ч
Nitrate nitrogen (NO₃)	КЦГМС ЛМЗОС	М-02-1805	0.080-4.0 mg/dm ³	Полимерный материал или стекло	Не хранится	Лаборатория	8 ч
	Savo-Karjala	SFS-EN ISO 13395:1997	2 µg/l	Полимерный материал	Не хранится	Лаборатория	24 ч
Total phosphorus (mineral and organic)	КЦГМС ЛМЗОС	РД 52.24.387-2006	0.02-0.4 mg/dm ³	1.-2. Стекло 3. Полимерный материал	1. Не хранится 2. Заморозка до -20 – -40°С 3. Заморозка до -20 – -40°С	Лаборатория	1. 4 ч 2. 3 дня 3. Долгосрочно.
	Savo-Karjala	SFS-EN ISO 15681-2:2003	5 µg/l	Полимерный материал	1. Не хранится 2. Хранение с H ₂ SO ₄	Лаборатория	1. 24 ч 2. 7 дня
Total nitrogen	Savo-Karjala	SFS-EN ISO 11905-1:1998	50 µg/l	Полимерный материал	1. Не хранится 2. Заморозка до -20 – -40°С	Лаборатория	1. 24 ч 2. 1 месяц
Total Fe	КЦГМС ЛМЗОС	М-02-1109	0,0020-1,0 mg/dm ³	Полимерный материал	Консервация азотной кислотой до pH < 2	Лаборатория	1 месяц
	Savo-Karjala	SFS-EN ISO 17294-1 (2006) и 17294-2 (2016) ICP-MS (низкие концентрации) ²⁾	1 µg/l	Полимерный материал	Хранение с H ₂ SO ₄	Лаборатория	6 месяцев

Total Mn	КЦГМС ЛМЗОС	М-02-1109	0,0050-50 mg/dm ³	Полимерный материал	Консервация азотной кислотой до рН < 2	Лаборатория	1 месяц
	Savo-Karjala	SFS-EN ISO 17294-1 (2006) и 17294-2 (2016) ICP-MS (низкие концентрации) ²⁾	0.5 µg/l	Полимерный материал	Хранение с H ₂ SO ₄	Лаборатория	6 месяцев
Suspended solids	КЦГМС ЛМЗОС	РД 52.24.468-2005. п 10.1, пора фильтра 0.45 µm	5.0-100 mg/dm ³	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 3-6°C	Лаборатория, сразу после отбора пробы	7 дней
	Savo-Karjala	SFS-EN 872:2005, стекловолоконный фильтр.	1 mg/l	Polymeric material	Охлаждение до 2-8°C	Лаборатория	2 дня

1) Аккредитованный диапазон метода в ЛМЗОС КЦГМС, предел чувствительности в Savo-Karjala lab

2) SFS-EN ISO 11885 (2009) ICP-OES для высоких концентраций

Руководящие документы в РФ: ГОСТ-31861-2012, Р 52.24.353-2012

Руководящие документы в Финляндии: [Reports of the Finnish Environment Institute 22/2016](#). Рекомендации по качеству для данных, включаемых в реестры организаций, осуществляющих экологический контроль. Количественные пределы, неточности при измерении, сроки хранения и методы анализа по воде (Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määrittysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat). Teemu Näykki and Tero Väisänen (eds.).