

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Гидрохимический институт»
(ФГБУ «ГХИ»)



УТВЕРЖДАЮ
И.о.директора ФГБУ «ГХИ»

М.М. Трофимчук
« 20 » ноября 2014 г.

ОТЧЕТ

о выполнении работ по проекту 00078317

**Integrated Natural Resource
Management in the Baikal Basin Transboundary Ecosystem**

Case reference: RFQ_GPSO_2014-068 (IWC-78317)

**1. Intercalibration of analytical procedures for analyses, included into
harmonized program of hydrochemical monitoring for Selenga river basin**

(The Russian Federation)

(заключительный)

Заместитель директора ФГБУ «ГХИ»
по научной работе, к.х.н.



Л.И. Минина

Ответственный исполнитель
Заведующая лабораторией
стандартизации и метрологии,
главный метролог, к.х.н.



А.А. Назарова

Ростов-на-Дону, 2014

Содержание

1 Проведение интеркалибрации методов определения микроэлементов (мышьяк, кадмий, марганец, хром, молибден, кобальт, никель, алюминий), катионов (литий, натрий, калий, магний, кальций, аммоний), анионов (фториды, хлориды, бромиды, нитриты, нитраты, фосфаты, сульфаты), нефтепродуктов и химического потребления кислорода	3
2 Оказание методической помощи лаборатории химии природных систем БИП СО РАН при подготовке к аккредитации	15
3 Проведение в Улан-Удэ стажировки монгольских специалистов по методическим вопросам анализа поверхностных вод и контролю качества измерений с целью внедрения в работу лабораторий Монголии более селективных и чувствительных методов определения микроэлементов, катионов, анионов	15
Заключение	17

Введение

Для обеспечения качества и достоверности гидрохимической информации о загрязнении воды р. Селенга, получаемой в лабораториях России и Монголии, подходы в создании и реализации систем контроля качества должны быть аналогичными.

Основой для разработки систем по обеспечению качества получаемой гидрохимической информации в России является ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 – 2009, документ по межгосударственной стандартизации в рамках СНГ - РМГ 76-2004 « ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) методов анализа (интеркалибрация) являются важным элементом системы контроля качества измерений. Основной задачей МСИ является проверка качества измерений. Кроме того результаты МСИ могут быть использованы для:

- контроля сопоставимости используемых в разных лабораториях методик измерений;
- подтверждения квалификации лиц, участвующих в проведении измерений;
- обеспечения дополнительного доверия заказчиков к качеству результатов измерений;
- подтверждения компетентности лабораторий при реализации региональных или других специальных программ.

1 Проведение интеркалибрации методов определения микроэлементов (мышьяк, кадмий, марганец, хром, молибден, кобальт, никель, алюминий), катионов (литий, натрий, калий, магний, кальций, аммоний), анионов (фториды, хлориды, бромиды, нитриты, нитраты, фосфаты, сульфаты), нефтепродуктов и химического потребления кислорода.

1.1 Определение лабораторий Российской Федерации и Монголии и согласование их участия в работе.

Основанием для проведения МСИ является календарный план работ по проекту и программа проведения МСИ.

Целью проведения МСИ является проверка качества измерений массовых концентраций компонентов в поверхностных водах для обеспечения сопоставимости результатов измерений, получаемых в лабораториях РФ и МНР, оценка технической компетентности лабораторий.

Объектом испытаний являются шифрованные контрольные пробы, содержащие заданное значение массовых концентраций микроэлементов, катионов и анионов и разделённые пробы воды, отобранные совместно сотрудниками российской и монгольской лабораторий, для определения нефтепродуктов и ХПК.

Участниками МСИ определены 2 лаборатории Забайкальского УГМС Росгидромета России (в г. Улан-Удэ и г. Чита) и 2 лаборатории Монголии (в г. Улан-Батор и г. Сухе-Батор). Согласование участия российских лабораторий было проведено по телефону и с помощью электронной почты, с монгольскими лабораториями – через БИП СО РАН, соисполнителя по контракту.

1.2 Подготовка и рассылка в выбранные лаборатории контрольных образцов с фиксированными концентрациями определяемых элементов и схемами анализов

При организации МСИ из перечня предлагаемых в Техническом задании **компонентов** были выбраны только те, которые определяют **все 4 лаборатории**.

В связи с этим межлабораторные сравнительные испытания методов были проведены только для 15-и компонентов.

Основные растворы определяемых компонентов были приготовлены ФГБУ «ГХИ» из государственных стандартных образцов (ГСО) или веществ гарантированной чистоты (для некоторых компонентов). В таблице 1 представлены сведения о приготовленных стандартных растворах.

Таблица 1 - Приготовление основных стандартных растворов компонентов

Наименование компонента	Используемый ГСО или реактив	Концентрация	Единица измерений
Хром (6)	ГСО 7257-96	60,0	мг/дм ³
Кобальт	ГСО 8089-94	60,0	мг/дм ³
Никель	ГСО 7265-96	60,0	мг/дм ³
Марганец	ГСО 7266-96	60,0	мг/дм ³
Кадмий	ГСО 7472-98	10,0	мг/дм ³
Аммоний	Аммоний хлористый, х.ч.	500,0	мг/дм ³ N
Кальций	Карбонат кальция, х.ч.	100,0	мг/дм ³
Магний	Оксид магния, х.ч	20,0	мг/дм ³
Нитриты	Нитрит натрия, х.ч.	300,0	мг/дм ³ N
Фосфаты	Калий фосфорнокислый однозамещённый, х.ч.	220,0	мг/дм ³ P
Нитраты	Нитрат калия, х.ч	1,0	г/дм ³ N
Хлориды	Хлорид натрия, х.ч	10,0	г/дм ³
Сульфаты	Сульфат калия. Х.ч.	10,0	г/дм ³
Фториды	ГСО 7188-95	1,0	г/дм ³
Жёсткость	Карбонат кальция, х.ч., оксид магния, х.ч	100,0; 20,0	мг/дм ³

Примечание – В реактивах доля основного вещества не менее 99,5 %.

Для приготовления растворов использовали мерную посуду:

- пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³;
- колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³, 500 см³.

Для разбавления использовали очищенную воду. Очищенную воду получали повторной перегонкой дистиллированной воды в стеклянной установке. Для приготовления растворов хлорида аммония готовили безаммиачную воду.

Из основных стандартных растворов для некоторых компонентов были приготовлены комплексные контрольные растворы, которые затем были разлиты по пробиркам. Перечень приготовленных контрольных растворов с указанием присвоенных им шифров приведён ниже:

Кадмий (Cd -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14);

Марганец, хром, кобальт, никель (Met.-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9);

Аммоний (NH₄ - 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14);

Кальций, магний, жесткость (H⁰ - 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14);

Нитриты, фосфаты (PN -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14);

Фториды, хлориды, сульфаты, нитраты (A-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14).

В лабораториях готовили образцы для контроля (ОК) путём добавления контрольных растворов в природную воду в соответствии с присланными ГХИ схемами.

По каждому компоненту были высланы ампулы с 2-мя или 3-мя одинаковыми концентрациями, но под разными номерами, чтобы исключить или свести к минимуму возможность обмена информацией между лабораториями.

Посылки с пробирками и схемами приготовления контрольных образцов и представления результатов (6 схем) были высланы в лаборатории экспресс-почтой. Образец схемы для одного из компонентов представлен в приложении 1.

Такие компоненты, как литий и бромиды не входят в программы наблюдений Российских и Монгольских лабораторий. Мышьяк и молибден определяют только в Читинской лаборатории. Улан-Удэнская и монгольские лаборатории мышьяк и молибден не определяют. Алюминий не определяют Монгольские лаборатории.

Межлабораторные сравнительные испытания методов могут быть проведены только по тому перечню показателей, которые определяют минимум две лаборатории.

Калий и натрий в этих лабораториях определяют расчётным методом и для проведения сравнительной оценки выполняемых расчётов необходимо было ещё определить гидрокарбонаты и знать эмпирический эквивалент, числовые значения которого зависят от климатической зоны и гидрологической фазы водного объекта (половодье, паводок или межень). Определение магния расчётным методом было возможно потому, что для показателя жесткости готовят раствор, содержащий магний и кальций.

Нефтепродукты и ХПК было предложено определять в разделённой пробе воды из - за методической сложности приготовления образцов для контроля. В результате из 23-х

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

обозначенных в ТЗ компонентов стандартные растворы были приготовлены для 14 компонентов (за исключением лития, бромидов, мышьяка, молибдена, калия, натрия, алюминия, нефтепродуктов и ХПК), 15-й показатель - жесткость приготовлен из растворов кальция и магния в наиболее типичном соотношении.

1.3 Организация отбора проб воды для определения в разделённой пробе нефтепродуктов и ХПК российскими и монгольскими лабораториями

Совместный отбор проб монгольскими и российскими специалистами (г. Улан-Удэ) был организован БИП СО РАН и проведён 4 -5 июля 2014 г. В соответствии с ТЗ на данный проект была поставлена задача в разделённых пробах воды определить концентрацию нефтепродуктов и величину показателя ХПК, а также в приготовленных контрольных пробах - концентрации компонентов, определённых в рамках Гармонизированной программы мониторинга качества воды в бассейне реки Селенга на трансграничных пунктах наблюдений - хрома, кадмия, марганца, никеля, хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов, нитритов, аммония. Результаты анализа, полученные российскими и монгольскими лабораториями представлены в Приложениях 2-5.

1.4 Обработать результаты анализа контрольных образцов, представить их исполнителям и провести обсуждение результатов

Представленные результаты были оценены в соответствии с Р50.4.006-2002 «Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательных лабораторий. Методика и порядок проведения» и ГОСТ ИСО/МЭК 43-1-2004 «Проверка лабораторий на качество проведения испытаний посредством межлабораторных сличений».

Оценка качества проведения испытаний проведена на основе контроля погрешности результатов испытаний (измерений) с использованием ОК (для одного контролируемого показателя) по схеме, предусматривающей:

- наличие ОК объекта испытаний;
- возможность использования лабораториями - участницами МСИ различных методик испытаний;
- получение в каждой лаборатории - участнице МСИ по одному результату испытаний ОК.

Лаборатории - участницы МСИ проводили испытания ОК в соответствии с НД на методы испытаний и схемой проведения испытаний.

Погрешность результатов испытаний в каждой лаборатории (Δ_x) признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$\Delta_x = |X - C| \leq \Delta, \quad (1)$$

где Δ - погрешность измерения величины концентрации добавки, рассчитанная по формуле

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

где Δ_1 и Δ_2 – погрешности определения компонентов в природной воде и в той же воде с пробкой. При этом погрешность установления концентрации в используемых стандартных растворах и образцах для контроля не учитывается, так как она незначима (не более 1 %) на фоне погрешности используемых методик.

В качестве норматива контроля (К) использовали погрешность измерений Δ и для наглядности – коэффициент Z.

В системе Росгидромета при выполнении наблюдений за состоянием водных объектов приняты следующие критерии оценки:

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

При оценке сопоставимости (сличения) результатов анализ разделённой пробы с неизвестной концентрацией показателя (нефтепродукты, ХПК) можно использовать в соответствии с ГОСТ ИСО /МЭК 43-1- 2004 статистический показатель E_n

$$E_n = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}}, \quad (3)$$

где X_1 – результат измерений одной лабораторией,

X_2 – результат, полученный 2-ой лабораторией (в качестве арбитражного),

Δ_1 и Δ_2 – погрешности определения показателя 1-ой и 2-ой лабораториями.

Удовлетворительными, сопоставимыми признаются результаты, если $E_n \leq 1$, и неудовлетворительными, если $E_n > 1$. В качестве арбитражной лаборатории принята Российская. Результаты оценки представлены в таблицах 2-6.

Таблица 2 – Результаты анализа разделённой пробы (р. Селенга, п. Наушки)

Наименование лаборатории	Пункт отбора пробы	Показатель	Метод	Найденная концентрация, мг/дм ³	Погрешность измерения, мг/дм ³	Вывод
Улан-Удэ,	п. Наушки	Нефтепродукты	ИК-фотометрия	0,01	-	Концентрация ниже аттестованного диапазона
	г. Сухэ-Батор			0,01	-	
Сухэ-Батор	То же		-	-	-	Результаты не представлены
Улан-Удэ	п. Наушки	ХПК	Титриметрия	18,5	±3,5	Оценка сопоставимости не проводилась
	г. Сухэ-Батор			13,90	±2,99	
Сухэ-Батор	То же		-	-	-	Результаты не представлены

Результаты по определению в разделённой пробе воды ХПК и нефтепродуктов монгольской стороной не представлены, поэтому оценку сопоставимости по коэффициенту E_n не проводили.

Таблица 3 – Результаты оценки анализов контрольных проб, выполненных Читинской лабораторией

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Вывод
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X = X_2 - X_1$				
H ⁰ -3	Жесткость, ⁰ Ж	Титриметрический, РД52.24.395-2007	0,83	1,76	2,61	0,85	0,02	0,03	0,6	Хорошо
H ⁰ -7			1,66	1,76	3,41	1,65	0,01	0,23	0	Отлично
H ⁰ -11			3,32	1,76	5,13	3,37	0,05	0,34	0,1	Отлично
H ⁰ -3	Кальций, мг/дм ³	Титриметрический, РД52.24.403-2007	12,5	22,0	33,9	11,9	0,60	2,82	0,2	Отлично
H ⁰ -7			25,0	22,0	45,4	23,4	1,60	3,45	0,5	Отлично
H ⁰ -11			50,0	22,0	69,8	47,8	2,20	4,67	0,5	Отлично
H ⁰ -3	Магний, мг/дм ³	Расчётный РД52.24.395-2007	2,50	8,05	11,16	3,11	0,61	1,27	0,5	Отлично
H ⁰ -7			5,00	8,05	13,91	5,86	0,86	1,69	0,5	Отлично
H ⁰ -11			10,0	8,05	20,00	12,0	2,00	2,21	0,9	Хорошо
Cd -1	Кадмий, мкг/дм ³	ААС, РД 52.24.377-2008	1,00	0	1,27	1,27	0,27	0,18	1,5	Сомн.
Cd -8			3,00	0	3,57	3,57	0,57	0,41	1,4	Сомн.
Cd -12			7,00	0	8,81	8,81	0,93	0,93	1,0	Хорошо
Мет-1	Марганец, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.467-2008	0,009	0,132	0,144	0,012	0,003	0,043	0,1	Отлично
Мет-6			0,014	0,132	0,152	0,020	0,006	0,043	0,1	Отлично
Мет-1	Кобальт, мкг/дм ³	ААС, РД 52.24.377-2008	6,9	0	8,5	8,5	1,6	2,4	0,7	Хорошо
Мет-6			12,0	0	14,0	14,0	2,0	3,1	0,6	Хорошо
Мет-1	Хром, мкг/дм ³	ААС, РД 52.24.377-2008	6,3	0	6,9	6,9	0,6	1,9	0,3	Отлично
Мет-6			12,6	0	13,8	13,8	1,2	3,5	0,3	Отлично
Мет-1	Никель, мкг/дм ³	ААС, РД 52.24.377-2008	7,2	0	6,0	6,0	1,2	3,4	0,3	Отлично
Мет-6			13,2	0	18,0	18,0	4,8	4,6	1,0	Хорошо
NH ₄ -4	Азот аммонийный, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.383-2005	0,022	0,034	0,097	0,063	0,041	0,024	1,7	Неудовл.
NH ₄ -6			0,050	0,034	0,120	0,086	0,036	0,028	1,3	Сомн
NH ₄ -13			0,100	0,034	0,190	0,156	0,056	0,043	1,3	Сомн
PN-3	Азот нитритов, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.381-2006	0,015	0,022	0,037	0,015	0	0,011	0	Отлично
PN-9			0,037	0,022	0,059	0,037	0	0,014	0	Отлично
PN-3	Фосфор фосфатов, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.382-2006	0,011	0,016	0,022	0,006	0,005	0,005	0,9	Хорошо
PN-9			0,027	0,016	0,031	0,015	0,012	0,006	2,0	Неудовл.

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Вывод
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X = X_2 - X_1$				
А-4	Азот нитратов, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.380-2006	0,052	0,033	0,103	0,070	0,018	0,033	0,3	Отлично
А-8			0,102	0,033	0,168	0,135	0,033	0,048	0,7	Хорошо
А-12			0,203	0,033	0,283	0,250	0,047	0,075	0,6	Хорошо
А-4	Фториды, мг/дм ³	Капиллярный электрофорез ПНДФ 14.1:2:4.157-99	0,10	0,40	0,53	0,13	0,03	0,12	0,2	Отлично
А-8			0,20	0,40	0,65	0,25	0,05	0,12	0,4	Отлично
А-12			0,25	0,40	0,70	0,30	0,05	0,14	0,4	Отлично
А-4	Сульфаты, мг/дм ³	Капиллярный электрофорез ПНДФ 14.1:2:4.157-99	5,0	8,5	13,7	5,2	0,2	1,6	0,1	Отлично
А-8			9,8	8,5	18,3	9,8	0	2,0	0	Отлично
А-12			19,6	8,5	30,7	22,2	2,6	3,2	0,8	Хорошо
А-4	Хлориды, мг/дм ³	Капиллярный электрофорез ПНДФ 14.1:2:4.157-99	5,0	4,8	9,8	5,0	0	1,5	0	Отлично
А-8			9,5	4,8	14,6	9,8	0,3	1,9	0,2	Отлично
А-12			19,0	4,8	25,7	20,9	1,9	2,8	0,7	Хорошо

Таблица 4 – Результаты оценки анализов контрольных проб, выполненных Улан-Удэнской лабораторией

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
Н ⁰ -4	Жесткость, °Ж	Титриметрический, РД52.24.395-2007	0,83	0,48	1,30	0,82	0,01	0,10	0,1	Отлично
Н ⁰ -8			1,66	0,48	2,12	1,64	0,02	0,12	0,2	Отлично
Н ⁰ -12			3,32	0,48	3,74	3,26	0,06	0,23	0,3	Отлично
Н ⁰ -4	Кальций, мг/дм ³	Титриметрический, РД52.24.403-2007	12,5	6,40	17,8	11,40	1,10	1,45	0,8	Хорошо
Н ⁰ -8			25,0	6,40	29,6	23,20	1,80	2,15	0,8	Хорошо
Н ⁰ -12			50,0	6,40	53,7	47,3	2,70	3,63	0,7	Хорошо
Н ⁰ -4	Магний, мг/дм ³	Расчётный РД52.24.395-2007	2,50	1,95	5,00	3,05	0,55	0,58	0,9	Хорошо
Н ⁰ -8			5,00	1,95	7,81	5,86	0,86	2,15	0,4	Отлично
Н ⁰ -12			10,0	1,95	12,88	10,93	0,93	1,19	0,8	Хорошо

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
Cd -4	Кадмий, мкг/дм ³	Инверсионная вольтамперометрия МУ 08-47/163	1,00	0,15	1,11	0,96	0,04	0,28	0,1	Отлично
Cd -6			3,00	0	2,24	2,24	0,76	0,56	1,4	Сомн.
Cd -13			7,00	0	4,37	4,37	2,63	1,09	2,4	Не удовл.
Мет-3	Марганец, мкг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.467-2008	9,0	53,0	67,8	14,8	5,8	22,0	0,3	Отлично
Мет-7			14,1	53,0	74,2	21,2	7,1	23,0	0,3	Отлично
Мет-3	Кобальт, мкг/дм ³	Нет в программе	6,9	-	-	-	-	-	-	
Мет-7			12,0	-	-	-	-	-	-	
Мет-3	Хром, мкг/дм ³	Фотометрический РД 52.24.446-2008	6,3	1,47	6,34	4,87	1,43	0,78	1,9	Не удовл.
Мет-7			12,6	1,47	11,40	9,93	2,67	1,26	2,1	Не удовл.
Мет-3	Никель, мкг/дм ³	Фотометрический РД 52.24.494-2006	7,2	11,6	17,2	5,6	1,6	5,3	0,3	Отлично
Мет-7			13,2	11,6	22,1	10,5	2,7	5,8	0,5	Отлично
NH ₄ -2	Азот аммонийный, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.383-2005	0,022	0,030	0,054	0,024	0,002	0,016	0,1	Отлично
NH ₄ -7			0,050	0,030	0,077	0,047	0,003	0,020	0,2	Отлично
NH ₄ -12			0,100	0,030	0,132	0,102	0,002	0,031	0,1	Отлично
PN-2	Азот нитритный, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.381-2006	0,015	0,007	0,020	0,013	0,002	0,008	0,3	Отлично
PN-7			0,037	0,007	0,040	0,033	0,004	0,010	0,4	Отлично
PN-2	Фосфор фосфатов, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.382-2006	0,011	0,012	0,026	0,014	0,003	0,005	0,6	Хорошо
PN-7			0,027	0,012	0,042	0,030	0,003	0,007	0,4	Отлично
А-2	Азот нитратов, мг/дм ³	Фотометрический, РД52.24.380-2006	0,052	0,040	0,084	0,044	0,008	0,030	0,3	Отлично
А-7			0,102	0,040	0,166	0,126	0,024	0,048	0,5	Отлично
А-11			0,203	0,040	0,266	0,226	0,023	0,071	0,3	Отлично
А-2	Фториды, мг/дм ³	Ионометрический, РД 52.24.360-2008	0,10	0,29	0,44	0,15	0,05	0,13	0,4	Отлично
А-7			0,20	0,29	0,50	0,21	0,01	0,14	0,1	Отлично
А-11			0,25	0,29	0,52	0,23	0,02	0,15	0,1	Отлично
А-2	Сульфаты, мг/дм ³	Турбидиметрический, РД 52.24.405-2005	5,00	4,20	9,90	5,70	0,70	1,52	0,5	Отлично
А-7			9,80	4,20	15,8	11,6	1,80	2,15	0,8	Хорошо
А-11			19,6	4,20	24,8	20,6	1,00	3,18	0,3	Отлично
А-2	Хлориды, мг/дм ³	Титриметрический, РД 52.24.402-2011	5,0	0,7	5,3	4,6	0,4	0,5	0,8	Хорошо
А-7			9,5	0,7	10,3	9,6	0,1	0,8	0,1	Отлично
А-11			19,0	0,7	19,3	18,6	0,4	1,4	0,3	Отлично

Таблица 5 – Результаты оценки анализов контрольных проб, выполненных Сухе-Баторской лабораторией

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля ²⁾ , $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
H ⁰ -2	Жесткость, ⁰ Ж (мг- экв/дм ³)	Титриметрический, MNS ISO 6059:2001	0,83	-	0,82	0,82	0,01	0,05	0,2	Отлично
H ⁰ -6			1,66	-	1,65	1,65	0,01	0,17	0,1	Отлично
H ⁰ -13			3,32			-	-	-	-	
H ⁰ -2	Кальций, мг/дм ³	Титриметрический, MNS ISO 2572:99	12,5	-	12,8	12,8	0,3	1,25	0,2	Отлично
H ⁰ -6			25,0	-	25,6	25,6	0,6	2,5	0,2	Отлично
H ⁰ -13			50,0							
H ⁰ -2	Магний, мг/дм ³	Расчётный	2,50	-	2,19	2,19	0,31	0,35	0,9	Хорошо
H ⁰ -6			5,00	-	4,56	4,56	0,44	0,7	0,6	Хорошо
H ⁰ -13			10,0	-	-	-	-	-	-	-
Cd -4	Кадмий, мкг/дм ³	1,00	-	-	-	-	-	-		
Cd -6		3,00	-	--	-	-	-	-		
Cd -13		7,00	-	-	-	-	-	-		
Met-3	Марганец, мкг/дм ³	9,0	-	-	-	-	-	-		
Met-7		14,1	-	-	-	-	-	-		
Met-3	Кобальт, мкг/дм ³	6,9	-	-	-	-	-	-		
Met-7		12,0	-	-	-	-	-	-		
Met-3	Хром, мкг/дм ³	6,3	-	-	-	-	-	-		
Met-7		12,6	-	-	-	-	-	-		
Met-3	Никель, мкг/дм ³	7,2	-	-	-	-	-	-		
Met-7		13,2	-	-	-	-	-	-		
NH ₄ -1	Азот аммо- нийный, мг/дм ³	Фотометрический, MNS ISO 4428-97	0,022	-	0,040	0,040	0,018	0,001	18	Неудовлетв.
NH ₄ -8			0,050	-	0,070	0,070	0,020	0,002	10	Неудовлетв.
NH ₄ -14			0,100	-	0,140	0,140	0,040	0,004	10	Неудовлетв.
PN-1	Азот нитрит- ный, мг/дм ³	Фотометрический, MNS ISO 4431:2005	0,015	-	0,015	0,015	0	0,001	0	Отлично
PN-6			0,037	-	0,040	0,040	0,03	0,001		Отлично
PN-1	Фосфор фос- фатов, мг/дм ³	Фотометрический, MNS ISO 6 6878:2001	0,011	0,003	0,014	0,011	0	0,005	0	Отлично
PN-6			0,027	0,003	0,030	0,027	0	0,005		Отлично
A-2	Азот нитратов, мг/дм ³	Фотометрический,	0,052	-	-	-	-	-	-	Результаты не пред- ставлены
A-7			0,102	-	-	-	-	-	-	
A-11			0,203	-	--	-	-	-	-	

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля ²⁾ , $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
А-2	Фториды, мг/дм ³		0,10	-	-	-	-	-	Результаты не представлены	
-А--7			0,20	-	-	-	-	-		
А-11			0,25	-	-	-	-	-		
А-2	Сульфаты, мг/дм ³		5,00	-	-	-	-	-		
А-7			9,80	-	-	-	-	-		
А-11			19,6	-	-	-	-	-		
А-2	Хлориды, мг/дм ³		5,0	-	-	-	-	-		
А-7			9,5	-	-	-	-	-		
А-11			19,0	-	-	-	-	-		

Примечание –

1. Анализы выполнены не на фоне природной воды, а путём добавления в дистиллированную воду.
2. Нормативы контроля (погрешность измерения) взяты частично из отчёта по предыдущему контракту (см. приложение 4 данного отчёта), так как в таблицах с результатами, присланными монгольскими специалистами указаны нереальные погрешности (например, 0,5 %).

Таблица 6 - Результаты оценки анализов контрольных проб, выполненных Улан-Баторской лабораторией

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
H ⁰ -1	Жесткость, °Ж	Титриметрический, MNS ISO 6059:2001	0,83	-	0,82	0,82	0,01	0,05	0,2	Отлично
H ⁰ -9			1,66	-	1,69	1,69	0,03	0,17	0,2	Отлично
H ⁰ -13			3,32	-	3,42	3,42	0,10	0,33	0,3	Отлично
H ⁰ -14			3,32	-	3,42	3,42	0,10	0,33	0,3	Отлично
H ⁰ -1	Кальций, мг/дм ³	Титриметрический, MNS ISO 2572:99	12,5	-	11,6	11,6	0,9	1,25	0,7	Хорошо
H ⁰ -9			25,0	-	13,8	13,8	11,2	2,5	4	Неудовл.
H ⁰ -13			50,0	-	48,7	48,7	1,3	5,0	0,3	Отлично
H ⁰ -14			50,0	-	48,7	48,7	1,3	5,0	0,3	Отлично
H ⁰ -1	Магний, мг/дм ³	расчётный	2,50	-	2,90	2,90	0,40	0,35	1,1	Сомн.
H ⁰ -9			5,00	-	6,10	6,10	0,90	0,7	1,3	Сомн.
H ⁰ -13			10,0	-	12,0	12,0	2,00	1,4	1,4	Сомн.
H ⁰ -14			10,0	-	12,0	12,0	2,00	1,4	1,4	Сомн.

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
Cd -4	Кадмий, мкг/дм ³		1,00						Анализ не выполнен, результаты не представлены	
Cd -6			3,00							
Cd -13			7,00							
Met-3	Марганец, мкг/дм ³		9,0							
Met-7			14,1							
Met-3	Кобальт, мкг/дм ³		6,9							
Met-7			12,0							
Met-3	Хром, мкг/дм ³		6,3							
Met-7			12,6							
Met-3	Никель, мкг/дм ³		7,2							
Met-7			13,2							
NH ₄ -3	Азот аммонийный, мг/дм ³	Фотометрический, с реактивом Несслера	0,022	0,014	0,028	0,014	0,008	0,001	8	Неудовл.
NH ₄ -9			0,050	0,014	0,035	0,021	0,029	0,002	14	Неудовл.
NH ₄ -11			0,100	0,014	0,104	0,090	0,010	0,004	2,5	Неудовл.
PN-4	Азот нитритный, мг/дм ³	Фотометрический, с реактивом Грисса	0,015	0,001	0,010	0,009	0,006	0,001	6	Неудовл.
PN-8			0,037	0,001	0,026	0,025	0,012	0,001	12	Неудовл.
PN-4	Фосфор фосфатов, мг/дм ³	Фотометрический, с молибдатом аммония	0,011	0,001	0,011	0,010	0,001	0,005	0,2	Отлично
PN-8			0,027	0,001	0,024	0,023	0,004	0,005	0,8	Хорошо
A-1	Азот нитратов, мг/дм ³	Ионная хроматография	0,23¹⁾	0,12	0,34	0,22	0,01	0,03	0,3	Отлично
A-3			0,23	0,12	0,42	0,30	0,07	0,03	2,3	Не удовл.
A-6			0,44	0,12	0,50	0,38	0,06	0,06	1,0	Хорошо
A-9			0,44	0,12	0,41	0,29	0,15	0,06	2,5	Не удовл
A-13			0,89	0,12	0,75	0,63	0,26	0,12	2,2	Не удовл
A-14			0,89	0,12	0,74	0,62	0,27	0,12	2,2	Не удовл
A-1	Фториды, мг/дм ³		0,10	-	-	-	-	-	-	Результаты не представлены
A-3			0,10	-	-	-	-	-	-	
A-6			0,20	-	-	-	-	-	-	
A-9			0,20	-	-	-	-	-	-	
A-13			0,25	-	-	-	-	-	-	
A-14			0,25	-	-	-	-	-	-	

Шифр пробы	Определяемый компонент, единица измерения	Используемый метод, шифр методики	Массовая концентрация добавки, С	Найденная концентрация			Результат контроля $K_k = X_2 - X_1 - C$	Норматив контроля, $K = \Delta$	$Z = K_k / K$	Выводы
				В пробе, X_1	В пробе с добавкой, X_2	Добавки $X_2 - X_1$				
А-1	Сульфаты, мг/дм ³	Ионная хромато-графия	5,0	-	4,30	4,30	0,70	0,65	1,1	Сомн.
А-3			5,0	-	4,33	4,33	0,67	0,65	1,0	Хорошо
А-6			9,8	-	9,40	9,40	0,40	1,3	0,3	Отлично
А-9			9,8	-	9,34	9,34	0,46	1,3	0,3	Отлично
А-13			19,6	-	20,55	20,55	0,95	2,5	0,4	Отлично
А-14			19,6	-	19,89	19,89	0,29	2,5	0,1	Отлично
А-1			Хлориды, мг/дм ³	Ионная хромато-графия	5,0	-	4,15	4,15	0,85	0,65
А-6	9,5	-			9,44	9,44	0,06	1,2	0,1	Отлично.
А-14	19,0	-			20,20	20,20	1,20	2,5	0,5	Отлично
А-3	5,0	-			4,21	4,21	0,79	0,65	1,2	Сомн.
А-9	9,5	-			9,39	9,39	0,11	1,2	0,1	Отлично
А-13	19,0	-			20,82	20,82	1,82	2,5	0,7	Отлично

Примечание – ¹⁾ - концентрация пересчитана на нитраты, погрешность измерения принята равной 13 %.

2 Оказание методической помощи лаборатории химии природных систем БИП СО РАН при подготовке к аккредитации

В качестве образцов в лабораторию химии природных систем БИП СО РАН были направлены 14.08. 2014 электронной почтой документы по аккредитации ГХИ (руководство по качеству (руководство по качеству, положение о Центре, отчёты о внутренних проверках).

3 Проведение в Улан-Удэ стажировки монгольских специалистов по методическим вопросам анализа поверхностных вод и контролю качества измерений с целью внедрения в работу лабораторий Монголии более селективных и чувствительных методов определения микроэлементов, катионов, анионов

Отчёт представлен БИП СО РАН.

Сроки проведения семинара: с 16 по 20 июня 2014 г.

Место проведение семинара: лаборатория химии природных систем Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской Академии наук.

Ведущий инженер по работе на ионном хроматографе ICS 1600 – к.б.н., инженер лаборатории химии природных систем Байкальского института природопользования СО РАН Базарсадуева С.В.

Участники семинара:

1. ЭРДЭНЭБАЯР Ядамсурен, старший инженер Центральной лаборатории окружающей среды и метрологии (г. Улан-Батор);
2. АЛТАНТУЯА Болд, инженер Центральной лаборатории окружающей среды и метрологии (Улан-Батор);
3. ОЮУНСУРЭН Гэрэлбадрах, инженер Центральной лаборатории окружающей среды и метрологии (Улан-Батор);
4. АЯГУЛ Минеп, инженер в гидрохимической лаборатории г. Сухэ-Батора, (Государственное учреждение Служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды аймака Сэлэнгэ).

Ионный хроматограф ICS 1600 (Abacus), а также устройство для высокой очистки воды «Миллипор ICW-3000» были приобретены для Центральной лаборатории окружающей среды и метрологии (г.Улан-Батор) в рамках работ по тематике UNOPS для выполнения мониторинга трансграничных рек бассейна Селенги с целью повышения качества измерений.

В июне 2014 г. состоялось обучение специалистов из Центральной лаборатории окружающей среды и метрологии (г. Улан-Батор) и гидрохимической лаборатории (г. Сухэ-Батор) в лаборатории химии природных систем Байкальского института природопользования

СО РАН. Во время обучения монгольские специалисты приобрели навыки работы на ионном хроматографе ICS 1600:

- установка и смена предколонок и колонок;
- приготовление растворов стандартных образцов;
- смена фильтров предколоники и колоники;
- запуск системы для анализа катионов (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+});
- запуск системы для анализа анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-});
- запуск последовательности калибровки;
- анализ стандартных образцов и реальных проб воды.

Во время семинара обучения состоялась встреча с представителями проекта ПРООН/ГЭФ С.В. Куделей и Л.Д. Раднаевой, а также проведена экскурсия по лабораториям Байкальского института природопользования СО РАН и знакомство с приборами и методами анализа окружающей среды.

Также во время семинара была организована поездка в Бурятский центр по гидрометеорологии мониторингу окружающей среды, где обсуждены методики анализа компонентов окружающей среды.

В дни проведения семинара обучения был организован выезд в Международный Эколого-Образовательный Центр (МЭОЦ) «Истомино» в Кабанском районе республики Бурятия, где специалисты принимали участие в Итоговом семинаре по совместной программе санитарно-эпидемиологического мониторинга качества и безопасности трансграничных вод на территории Селенгинского района Монголии и Бурятии с участием международных научных экспертов проекта ПРООН/ГЭФ «Комплексное управление природными ресурсами трансграничной экосистемы бассейна озера Байкал».

Во время итогового семинара в с. Истомино произведен параллельный отбор проб воды р. Селенга для анализа основных анионов и катионов в лаборатории по гигиене и эпидемиологии Генерального агентства специализированной инспекции Монголии, Центральной лаборатории окружающей среды и метрологии (ЦЛОСМ) и лаборатории химии природных систем Байкальского института природопользования СО РАН. Результаты представлены в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 - Результаты анализа воды, отобранной в дельте р. Селенга 20 июня 2014 г, с использованием ионного хроматографа

Наименование компонента	Результаты анализа ЦЛОСМ, (г. Улан-Батор), мг/дм ³		Результаты анализа БИП СО РАН (г. Улан-Удэ), мг/дм ³		X ₁ - X ₂	$E_n = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}}$	Выводы о сопоставимости результатов анализа
	X ₁	Δ ₁	X ₂	Δ ₂			
Ca ²⁺	96,0	12,5	25,6	3,3	70,4	5	Не сопоставимы
Mg ²⁺	8,21	1,07	5,82	0,76	2,39	1,8	Не сопоставимы
Na ⁺	5,96	0,77	8,73	1,13	2,77	1,4	Не сопоставимы
K ⁺	1,50	0,19	1,36	0,18	0,14	0,5	Сопоставимы
NH ₄ ⁺	Необн	0,001	0,01	0,001	0,01	10	Не сопоставимы
Li ⁺	-		-		-	-	-
SO ₄ ²⁻	10,62	1,38	9,48	1,23	1,14	0,6	Сопоставимы
Cl ⁻	1,29	0,17	1,18	0,15	0,11	0,5	Сопоставимы
NO ₃ ⁻	Не обн	0,001	0,27	0,03	0,27	9	Не сопоставимы
NO ₂ ⁻	-	-	0,06	0,01	0,06	-	-
F ⁻	-	-	0,27	0,03	0,27	-	-
Br ⁻	-	-	Не обн.				
PO ₄ ³⁻	-	-	Не обн.				
Примечание							
1) прочерки означают, что данные не представлены							
2) погрешность измерений принята равной 13 %.							

Заключение

1 Полностью анализ всех контрольных образцов, приготовленных в соответствии с инструкцией, выполнили только Российские лаборатории.

Улан-Удэнская лаборатория выполнила кроме того анализ разделённой пробы воды (нефтепродукты, ХПК) в соответствии с инструкцией ГХИ.

Монгольская сторона данных по анализу разделённой пробы не представила. Кроме того лаборатория в Сухе-Баторе по ряду компонентов не представила никаких результатов. Улан-Баторская лаборатория также не выполнила анализ контрольных проб, содержащих металлы и фториды.

2 Монгольские лаборатории, несмотря на то, что сравнительные испытания проводятся второй раз и 2 сотрудницы лаборатории прошли обучение в 2013 г. в Гидрохимическом институте с подробным обсуждением их результатов, не выполнили инструкцию по пригото-

лению контрольных образцов, согласно которой вначале анализируется природная вода, а затем эта же вода с добавками контрольных растворов из присланных пробирок. Добавки контрольных растворов ими сделаны в дистиллированную воду и таким образом мешающее влияние матрицы природной воды не было проверено.

Погрешности измерений, указанные ими в таблицах, слишком незначительные (0,5-2 %) и не соответствуют реальным лабораторным погрешностям, поэтому в качестве норматива контроля для некоторых компонентов были использованы экспертные оценки.

3 Российские лаборатории показали высокое качество измерений по большинству показателей.

Читинская лаборатория с сомнительным результатом определила лишь кадмий (из 3-х результатов – 2 сомнительных) и азот аммонийный (все 3 результата сомнительные). На определение азота аммонийного и получение завышенных результатов на наш взгляд могло повлиять отсутствие безаммиачной комнаты, предназначенной только для определения аммония.

Улан-Удэнская лаборатория неудовлетворительно определила концентрацию кадмия (1 результат) и хрома. Заниженные результаты по хрому могли быть получены из за присутствия восстановителей в природной воде, взятой в качестве фона. Это следует иметь в виду при выполнении серийных анализов и проводить оперативный контроль перед анализом серийных проб.

4 Монгольские лаборатории определили ограниченное количество компонентов.

Лаборатория в Сухе-Баторе определила 7 из 15 компонентов и представила 13 результатов, из них 3 неудовлетворительных (азот аммонийный). Завышенные результаты по аммонии могли быть получены по той причине, что используемая в лаборатории методика с реактивом Несслера нечувствительна и неселективна.

Улан-Баторская лаборатория определила 9 из 15 показателей, неудовлетворительно определила азот аммонийный по той же причине. Неудовлетворительные результаты определения азота нитритного не понятны, возможно градуировочный график был построен по нитритам и результаты не пересчитаны на азот.

5 В 2014 г. для монгольских лабораторий был приобретён ионный хроматограф. Сульфаты и хлориды Улан-Баторской лабораторией были определены с помощью ионного хроматографа и с хорошим качеством, из 12 результатов лишь 3 сомнительных. Плохо определили нитраты, возможно ещё недостаточно освоен новый метод анализа. При оценке качества измерений с помощью ионного хроматографа в качестве норматива нами была использована погрешность, равная 13 %, из Российской методики, так как сведений о погрешности измерений лаборатория не представила.

6 Итоговое выполнение контрольных анализов выглядит следующим образом:

Лабораториям следовало определить 15 показателей в контрольных образцах, плюс нефтепродукты и ХПК в пробе природной воды (только для Улан-Удэнской и Улан-Баторской лабораторий). Далее представлена оценка качества определения показателей.

Читинская лаборатория определила все 15 показателей: из 15 только 2 определены неудовлетворительно (кадмий и азот аммонийный).

Улан-Удэнская лаборатория определила 15 показателей, 2 из них неудовлетворительно (кадмий и хром).

Сухе-Баторская лаборатория определила 7 показателей, 1 неудовлетворительный (азот аммонийный).

Улан-Баторская лаборатория определила 9 показателей, из них неудовлетворительно 3 показателя (азот аммонийный, азот нитратный, азот нитритный). Есть сомнительные результаты при определении хлоридов и сульфатов.

7 Поскольку Монгольские лаборатории не выполнили в полном объёме определение контрольных растворов, по тем результатам, что они представили можно говорить о достоверности и сопоставимости с Российскими результатов определения только 5-и показателей: **жёсткости, кальция, фосфора фосфатов, сульфатов и хлоридов.**

8 Результаты анализа разделённой пробы воды на ионном хроматографе, полученные Улан-Баторской лабораторией и лабораторией химии природных систем БИП СО РАН, оказались сопоставимыми только для **хлоридов и сульфатов.**

Рекомендации по оптимизации существующей системы мониторинга на основе интеркалибрации

1 Монгольским лабораториям по итогам интеркалибрации 2013 г. было предложено расширить перечень определяемых в воде металлов и приобрести атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией, так как большинство представленных результатов по металлам были неудовлетворительные. В 2014 г положение не улучшилось, по металлам результаты анализа вообще не были представлены.

Результаты определения нефтепродуктов и ХПК в разделённой пробе воды Монгольской лабораторией не представлены, а Улан-Удэнская лаборатория определила нефтепродукты ИК-фотометрическим методом на уровне предела обнаружения. Поскольку в Монгольской лаборатории для определения нефтепродуктов используют менее чувствительный весовой метод, нет смысла определять этот показатель в разделённой пробе воды в связи с их низкими концентрациями в воде.

2 По качеству измерений Монгольским лабораториям рекомендуем:

- для объективной оценки получаемой информации установить **реальные** погрешности используемых методик в соответствии с ИСО 5725 ч.2-4 или РМГ 76, приложение В;

- освоить и внедрить в практику лабораторий методики определения металлов, используя атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией;

- при использовании имеющегося в наличии пламенного спектрофотометра необходимо заменить лампы и провести проверку качества измерений концентраций тяжёлых металлов на контрольных растворах. Контрольные растворы могут быть приготовлены в самой лаборатории из стандартных образцов. При необходимости контрольные растворы в 2015 г. может приготовить ФГБУ «ГХИ» и передать их для монгольских лабораторий через Бурятский ЦГМС или БИП СО РАН;

- выяснить причину неудовлетворительного определения азота аммонийного, нитритного, нитратного и продолжить освоение ионного хроматографа на контрольных образцах природной воды с добавками определяемых ионов;

- рекомендуем катионы кальция определять титриметрическим методом и использовать этот метод в качестве контрольного при использовании ионного хроматографа;

- выполнять в лаборатории постоянный оперативный контроль качества измерений с целью определения готовности лабораторий к анализу серийных проб воды (ИСО 5725 ч.6, ИСО 17025);

- при участии в МСИ выполнять анализы всех присланных контрольных растворов. Аккредитованная лаборатория обязана участвовать в МСИ для подтверждения своей компетентности.

3 Качество измерений в Российских лабораториях значительно выше, а перечень определяемых показателей больше. По итогам интеркалибрации 2014 г. рекомендуем:

- Читинской лаборатории провести внеочередную внутреннюю проверку качества измерений **азота аммонийного и кадмия** для выяснения причин неудовлетворительного качества этих анализов в соответствии с РД 52.24.509;

- Улан-Удэнской лаборатории также провести внеочередную внутреннюю проверку качества измерений для выяснения причин неудовлетворительного качества определения **кадмия**.

О результатах внутренних проверок качества измерений названных выше показателей Российскими лабораториями и принятых мерах сообщить в Гидрохимический институт.

4 Рекомендуем следующие межлабораторные сравнительные испытания методов, используемых Российской (г. Улан-Удэ) и Монгольской (г.Улан-Батор) лабораториями, провести на разделённой пробе природной воды. В перечень показателей рекомендуем включить металлы (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd) и ХПК, которые входят в программу

наблюдений этих лабораторий. Результаты совместных испытаний представить в Гидрохимический институт для оценки сопоставимости измерений.

В 2015 г. для проверки освоения монгольской стороной ионного хроматографа необходимо совместно с лабораторией химии природных систем БИП СО РАН в разделённой пробе воды определить ионы аммония, кальция, магния, калия, натрия, нитриты, нитраты, фосфаты, фториды и представить их для обработки в Гидрохимический институт.

Схема приготовления контрольных проб и представления результатов определения аммонийного азота

Вскрыть пробирку «N-NH₄...», отобрать 5,0 см³ контрольного раствора пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ и поместить в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора довести до метки на колбе природной водой и перемешать. Выполнить по 2 параллельных измерения концентрации аммонийного азота в полученной контрольной пробе и в природной воде, использованной для приготовления контрольной пробы. Результаты анализа представить по форме, приведенной в таблице.

Таблица 1.1 – Форма представления результатов

Название лаборатории _____

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация аммонийного азота, мг/дм ³									
				в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке	
				X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	C _д = $\bar{X}' - \bar{X}$	

Указать место отбора природной воды.

Результаты количественного химического анализа, представленных
Читинской ЛМЗВ Бурятского ЦГМС - филиала ФГБУ «Забайкальское УГМС»

Таблица 2.1 – Результаты определения биогенных из одной пробы

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \frac{\bar{X}' - \bar{X}}{\bar{X}' - \bar{X}}$
18.08.14	«PN-3»	N(NO ₂)	52.24.381-2006	КФК-3	0,021	0,023	0,022	0,007	0,036	0,038	0,037	0,009	0,015
		P(PO ₄)	52.24.382-2006	КФК-3	0,015	0,017	0,016	0,003	0,023	0,021	0,022	0,004	0,006
	«PN-9»	N(NO ₂)	52.24.381-2006	КФК-3	0,021	0,023	0,022	0,007	0,058	0,060	0,059	0,012	0,037
		P(PO ₄)	52.24.382-2006	КФК-3	0,015	0,017	0,016	0,003	0,033	0,029	0,031	0,005	0,015

Место отбора природной воды – р. Амазар – г. Могоча, 0,2 км выше города

Таблица 2.2 – Результаты определения анионов из одной пробы

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	$C_{д} = \bar{X}' - \bar{X}$
22.07.14	«А-4»	F	ПНД Ф 14.1:2:4.167 2000	СКЭ "Капель"	0,40	0,39	0,40	18%	0,52	0,54	0,53	14%	0,13
		SO ₄	-«-		8,4	8,6	8,5	10%	13,9	13,5	13,7	10%	5,2
		Cl	-«-		4,7	4,9	4,8	24%	9,9	9,7	9,8	10%	5,0
		N(NO ₃)	52.24.380-2006	КФК-3	0,033	0,033	0,033	0,012	0,103	0,103	0,103	0,031	0,070
22.07.14	«А-8»	F	ПНД Ф 14.1:2:4.167 2000	СКЭ "Капель"	0,40	0,39	0,40	18%	0,64	0,66	0,65	14%	0,25
		SO ₄	-«-		8,4	8,6	8,5	10%	18,6	18,0	18,3	10%	9,8
		Cl	-«-		4,7	4,9	4,8	24%	14,3	14,9	14,6	10%	9,8
		N(NO ₃)	52.24.380-2006	КФК-3	0,033	0,033	0,033	0,012	0,168	0,168	0,168	0,046	0,135
22.07.14	«А-12»	F	ПНД Ф 14.1:2:4.167 2000	СКЭ "Капель"	0,40	0,39	0,40	18%	0,72	0,68	0,70	14%	0,30
		SO ₄	-«-		8,4	8,6	8,5	10%	31,1	30,3	30,7	10%	22,2
		Cl	-«-		4,7	4,9	4,8	24%	25,4	26,0	25,7	10%	20,9
		N(NO ₃)	52.24.380-2006	КФК-3	0,033	0,033	0,033	0,012	0,283	0,283	0,283	0,074	0,250

Место отбора природной воды – р. Аргунь – с. Кути

Таблица 2.3 – Результаты определения аммонийного азота

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ или δ, отн.ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
	«N-NH ₄ - 4»	N-NH	52.24.38 3-2005	КФК- 3КМ	0,034	0,034	0,034	0,010	0,097	0,097	0,097	0,021	0,063
	«N-NH ₄ - 6»				0,034	0,034	0,034	0,010	0,120	0,120	0,120	0,026	0,086
	«N-NH ₄ - 13»				0,034	0,034	0,034	0,010	0,190	0,190	0,190	0,042	0,156

Место отбора природной воды – р. Хилок – с. Малета

Таблица 2.4 – Результаты определения жёсткости

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн.ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
31.07.14	«Н ^о - 3»	Жёсткость	52.24.395- 2007	АТП-1Д	1,76	1,75	1,76	0,11	2,61	2,60	2,61	0,24	0,85
	«Н ^о -7»	Жёсткость			1,76	1,75	1,76	0,11	3,43	3,39	3,41	0,30	1,65
	«Н ^о -11»	Жёсткость			1,76	1,75	1,76	0,11	5,14	5,12	5,13	0,42	3,37

Место отбора природной воды – р. Аргунь – с. Кути

Таблица 2.5 – Результаты определения кальция и расчёта магния

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	C _д = $\bar{X}' - \bar{X}$
31.07.14	«Н ^о - 3»	Ca	52.24.403-2007	АТП-1Д	22,1	21,9	22,0	1,6	34,0	33,8	33,9	2,3	11,9
	«Н ^о -7»	Ca			22,1	21,9	22,0	1,6	45,2	45,5	45,4	3,1	23,4
	«Н ^о -11»	Ca			22,1	21,9	22,0	1,6	70,0	69,6	69,8	4,6	47,8
31.07.14	«Н ^о - 3»	Mg	52.24.395-2007	АТП-1Д	8,0	8,0	8,0	0,8	11,1	11,1	11,1	1,3	3,1
	«Н ^о -7»	Mg			8,0	8,0	8,0	0,8	14,2	13,6	13,9	1,5	5,9
	«Н ^о -11»	Mg			8,0	8,0	8,0	0,8	20,1	20,1	20,1	2,1	12,1

Место отбора природной воды – р. Аргунь – с. Кути

Таблица 2.6 – Результаты определения кадмия

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	C _д = $\bar{X}' - \bar{X}$
26.06.14	«Cd -1»	Cd	52.24.377-2008	КВАНТ Z-ЭТА	0	0	0	0,00005	0,00125	0,00129	0,00127	0,00018	0,00127
	«Cd -8»				0	0	0	0,00005	0,00361	0,00353	0,00357	0,00041	0,00357
	«Cd -12»				0	0	0	0,00005	0,00888	0,00874	0,00881	0,00093	0,00881

Место отбора природной воды – р. Аргунь – с. Кути

Таблица 2.7 –Результаты определения хрома, кобальта, никеля и марганца в одной пробе

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
26.08.14	«Ме-1»	Mn	52.24.467 2008	КФК-3	0,132	0,132	0,132	0,030	0,144	0,144	0,144	0,031	0,012
19.08.14		Co	52.24.377 2008	КВАНТ Z-ЭТА	0	0	0	0,001	0,008	0,009	0,0085	0,0022	0,0085
		Cr			0	0	0	0,0004	0,0067	0,0071	0,0069	0,0019	0,0069
		Ni			0	0	0	0,002	0,006	0,006	0,006	0,003	0,006
26.08.14	«Ме-6»	Mn	52.24.467 2008	КФ-3	0,132	0,132	0,132	0,030	0,152	0,152	0,152	0,031	0,020
19.08.14		Co	52.24.377 2008	КВАНТ Z-ЭТА	0	0	0	0,001	0,015	0,013	0,014	0,003	0,014
		Cr			0	0	0	0,0004	0,0139	0,0137	0,0138	0,0034	0,0138
		Ni			0	0	0	0,002	0,019	0,017	0,018	0,004	0,018

Место отбора природной воды – р. Аргунь – с. Кути

**Результаты количественного химического анализа, представленные
Улан-Удэнской ЛМЗПВ Бурятского ЦГМС - филиала ФГБУ «Забайкальское УГМС»
Место отбора природной воды: р. Селенга – г. Улан-Удэ, 2 км выше города**

Таблица 3.1 – Результаты определения биогенных элементов из одной пробы

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
18.08.14	«PN-2»	Азот нитритов	РД 52.24.381-2006 фотометрический	Фотоколориметр КФК-3-01 «ЗОМЗ»	0,007	0,007	0,007	± 0,005	0,019	0,020	0,020	± 0,007	0,013
	«PN-7»				0,007	0,007	0,007	± 0,005	0,040	0,039	0,040	± 0,009	0,033
	«PN-2»	Фосфор фосфатов	52.24.382-2006 фотометрический		0,012	0,012	0,012	± 0,003	0,025	0,026	0,026	± 0,004	0,014
	«PN-7»				0,012	0,012	0,012	± 0,003	0,042	0,042	0,042	± 0,006	0,030

Таблица 3.1 – Результаты определения азота аммонийного

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
22.08.14 г.	NH ₄ -2	Азот аммонийный	РД 52.24.383-2005 фотометрический	Спектрофотометр «УНИКО - 1201»	0,030	0,030	0,030	± 0,010	0,052	0,057	0,054	± 0,012	0,024
	NH ₄ -7				0,030	0,030	0,030	± 0,010	0,075	0,078	0,077	± 0,017	0,047
	NH ₄ -12				0,030	0,030	0,030	± 0,010	0,127	0,136	0,132	± 0,029	0,102

Таблица 3.3 – Результаты определения нитратного азота

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
23.08.14 г.	A-2	Азот нитратов	РД 52.24.380-2006 фотометрический	Фотоколориметр КФК-3-01 «ЗОМЗ»	0,040	0,040	0,040	± 0,014	0,083	0,085	0,084	± 0,026	0,044
	A-7				0,040	0,040	0,040	± 0,014	0,161	0,170	0,166	± 0,046	0,126
	A-11				0,040	0,040	0,040	± 0,014	0,259	0,272	0,266	± 0,070	0,226

Таблица 3.5 – Результаты определения хлоридов

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
21.08.14 г.	A-2	Хлориды	РД 52.24.402-2011 ртутиметрический	Микробюретка	0,70	0,70	0,70	± 0,21	5,30	5,20	5,25	± 0,51	4,55
	A-7				0,70	0,70	0,70	± 0,21	10,2	10,3	10,25	± 0,83	9,55
	A-11				0,70	0,70	0,70	± 0,21	19,3	19,2	19,25	± 1,40	18,55

Таблица 3.6 – Результаты определения сульфатов

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
21.08.14 г.	A-2	Сульфаты	РД 52.24.405-2005 турбидиметрический	Фотоколориметр КФК-3-01 «ЗОМЗ»	4,20	4,20	4,20	± 0,8	11,00	9,80	9,90	± 1,29	5,70
	A-7				4,20	4,20	4,20	± 0,8	15,80	15,80	15,80	± 2,00	11,60
	A-11				4,20	4,20	4,20	± 0,8	24,50	25,10	24,80	± 3,08	20,60

Таблица 3.7 – Результаты определения фторидов

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	C _д = $\bar{X}' - \bar{X}$
21.08.14 г.	А-2	Фториды	РД 52.24.360-2008 потенциометрический	Анализатор жидкости лабораторный «АНИОН-4110»	0,29	0,29	0,29	± 0,08	0,44	0,44	0,44	± 0,11	0,15
	А-7				0,29	0,29	0,29	± 0,08	0,50	0,50	0,50	± 0,12	0,21
	А-11				0,29	0,29	0,29	± 0,08	0,52	0,52	0,52	± 0,12	0,23

Таблица 3.8 – Результаты определения жесткости

Таблица 3.9 – Результаты определения кальция, магния

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация жёсткости, ммоль/дм ³ КВЭ (или °Ж)								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн. ед.	C _д = $\bar{X}' - \bar{X}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
21.08.14 г.	Н ^о -4	Жёсткость	РД 52.24.395-2007 титриметрический	Бюретка	0,480	0,480	0,480	± 0,056	1,300	1,300	1,300	± 0,089	0,820
	Н ^о -8				0,480	0,480	0,480	± 0,056	2,120	2,120	2,120	± 0,105	1,640
	Н ^о -12				0,480	0,480	0,480	± 0,056	3,740	3,740	3,740	± 0,223	3,260

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного рас- твора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый при- бор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
21.08.14 г.	Н°-4	Кальций	РД 52.24.403- 2007 титриметричес- кий	Бюретка	6,40	6,40	6,40	± 0,60	17,80	17,80	17,80	± 1,32	11,40
	Н°-8				6,40	6,40	6,40	± 0,60	29,60	29,60	29,60	± 2,06	23,20
	Н°-12				6,40	6,40	6,40	± 0,60	53,70	53,70	53,70	± 3,58	47,30
	Н°-4	Магний	Расчётный метод		1,90	1,90	1,90	-	5,00	5,00	5,00	-	3,10
	Н°-8				1,90	1,90	1,90		7,80	7,80	7,80		5,90
	Н°-12				1,90	1,90	1,90		12,70	12,70	12,70		10,80

Таблица 3.10 – Результаты определения кадмия

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мкг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мкг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мкг/дм ³ , или δ, отн. ед.	C _д = $\frac{\bar{X}' - \bar{X}}{2}$
22.08.14 г.	Cd-4	Кадмий	МУ 08-47/163 инверсионная вольтамперометрический	СТА Комплекс вольтамперометрический	0,15	0,15	0,15	± 0,05	1,10	1,12	1,11	± 0,28	0,96
	Cd-6				0,00	0,00	0,00	-	2,22	2,25	2,24	± 0,56	2,24
	Cd-13				0,00	0,00	0,00	-	4,35	4,39	4,37	± 1,09	4,37

Таблица 3.10 – Результаты определения марганца, никеля, хрома (VI)

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного раствора	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мкг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность, Δ, мкг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мкг/дм ³ , или δ, отн. ед.	C _д = $\frac{\bar{X}' - \bar{X}}{2}$
22.08.14 г.	Мет-3	Марганец	РД 52.24.467-2008 фотометрический	Спектрофотометр «UNIKO - 1201»	52,3	53,7	53,0	± 14,5	67,8	67,8	67,8	± 16,8	14,8
	Мет-7				52,3	53,7	53,0	±14,5	74,9	73,5	74,2	± 17,9	21,2
23.08.14 г.	Мет-3	Никель	РД 52.24.494-2006 фотометрический		11,7	11,6	11,6	± 3,4	17,6	16,7	17,2	± 4,1	5,5
	Мет-7				11,7	11,6	11,6	± 3,4	21,9	22,3	22,1	± 4,6	10,5
25.08.14 г.	Мет-3	Хром (VI)	РД 52.24.446-2008 фотометрический		1,46	1,48	1,47	± 0,25	6,33	6,35	6,34	±0,73	4,87
	Мет-7				1,46	1,48	1,47	± 0,25	11,38	11,42	11,40	±1,24	9,93

Таблица 3.14 – Результаты определения нефтепродуктов и ХПК (совместный с Монголией отбор и анализ разделённой пробы воды)

Дата выполнения анализа	Река-пункт	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Концентрация, мг/дм ³	Погрешность, $\pm \Delta$, мг/дм ³
1	2	3	4	5	6	7
11.06.14	р. Селенга – г. Сухэ-Батор	Нефтепродукты	РД 52.24.454-2006 ИК-фотометрический и люминесцентный с использованием тонкослойной хроматографии	Концентратомер КН-3	0,01	-
11.06.14	р. Селенга – п. Наушки				0,01	-
11.06.14	р. Селенга – г. Сухэ-Батор	Химическое потребление кислорода (ХПК)	РД 52.24.421.2012 титриметрический	Бюретка	13,90	$\pm 2,99$
11.06.14	р. Селенга – п. Наушки				18,50	$\pm 3,45$

**Результаты количественного химического анализа, представленные
Центральной лабораторией окружающей среды и метрологии, г. Улан-Батор**
Контрольный раствор добавлен в дистиллированную воду

Таблица 4.1 – Результаты определения биогенных из одной пробы

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
	PN-4	P	СФМ метод с молибдатом аммония	СФМ	0,001	0,001	0,001	1,5 %	0,011	0,011	0,011	1,5 %	0,010
	PN-8	P		СФМ	0,001	0,001	0,001	1,5 %	0,025	0,024	0,024	1,5 %	0,023
	PN-4	NO ₂	СФМ метод с реактивом Грисса	СФМ	0,001	0,001	0,001	2 %	0,010	0,010	0,010	2 %	0,009
	PN-8	NO ₂		СФМ	0,001	0,001	0,001	2 %	0,026	0,026	0,026	2 %	0,025

Таблица 4.2 – Результаты определения аммонийного азота

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
				в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
				X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
	NH ₄ - 3	СФМ с реактивом Несслера	СФМ	0,014	0,014	0,014	4 %	0,028	0,028	0,028	4 %	0,014
	NH ₄ - 9			0,014	0,014	0,014	4 %	0,035	0,035	0,035	4 %	0,021
	NH ₄ - 11			0,014	0,014	0,014	4 %	0,107	0,100	0,104	4 %	0,090

Таблица 4.3 – Результаты определения анионов из одной пробы

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде			в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке		
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	$C_{д} = \bar{X}' - \bar{X}$
	A-1	Cl	Ион хроматография ICS-1600, "DIONEX"	ICS-1600, "DIONEX"	Необн.	Необн.	Необн.		4,14	4,16	4,15		4,15
		NO ₃			0,10	0,13	0,12		0,35	0,32	0,34		0,22
		SO ₄			Необн.	Необн.	Необн.		4,31	4,28	4,30		4,30
		F			-	-	-		-	-	-		-
	A-3	Cl			Необн.	Необн.	Необн.		4,20	4,22	4,21		4,21
		NO ₃			0,10	0,13	0,12		0,40	0,43	0,42		0,30
		SO ₄			Необн.	Необн.	Необн.		4,32	4,34	4,33		4,33
		F			-	-	-		-	-	-		-
	A-6	Cl			Необн.	Необн.	Необн.		9,41	9,47	9,44		9,44
		NO ₃			0,10	0,13	0,12		0,52	0,49	0,50		0,38
		SO ₄			Необн.	Необн.	Необн.		9,36	9,44	9,40		9,40
		F			-	-	-		-	-	-		-
	A-9	Cl			Необн.	Необн.	Необн.		9,38	9,40	9,39		9,39
		NO ₃			0,10	0,13	0,12		0,44	0,38	0,41		0,29
		SO ₄			Необн.	Необн.	Необн.		9,33	9,36	9,34		9,34
		F			-	-	-		-	-	-		-
	A-13	Cl			Необн.	Необн.	Необн.		20,77	20,88	20,82		20,82
		NO ₃			0,10	0,13	0,12		0,75	0,76	0,75		0,63
		SO ₄			Необн.	Необн.	Необн.		20,53	20,57	20,55		20,55
		F			-	-	-		-	-	-		-
	A-14	Cl			Необн.	Необн.	Необн.		20,18	20,22	20,20		20,20
		NO ₃			0,10	0,13	0,12		0,74	0,74	0,74		0,62
		SO ₄			Необн.	Необн.	Необн.		19,87	19,91	19,89		19,89
		F			-	-	-		-	-	-		-

Таблица 4.4 – Результаты определения жёсткости

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
				в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
				X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн.ед.	C _д = $\frac{\bar{X}' - \bar{X}}{\bar{X}' - \bar{X}}$
	Н ^о -1	Комплексонометрический метод с хромоген черным		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	0,82	0,82	0,82	0,5 %	0,82
	Н ^о -9		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	1,69	1,69	1,69	0,5 %	1,69	
	Н ^о -13		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	3,42	3,42	3,42	0,5 %	3,42	
	Н ^о -14		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	3,42	3,42	3,42	0,5 %	3,42	

Таблица 4.5 – Результаты определения кальция и расчёта магния

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	C _д = $\frac{\bar{X}' - \bar{X}}{\bar{X}' - \bar{X}}$
	Н ^о -1	Ca	Титриметрическое определение с комплексометрическим методом	ном III	Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	11,6	11,6	11,6	0,5 %	11,6
	Н ^о -9	Ca			Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	13,8	13,8	13,8	0,5 %	13,8
	Н ^о -13	Ca			Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	48,7	48,7	48,7	0,5 %	48,7
	Н ^о -14	Ca			Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	48,7	48,7	48,7	0,5 %	48,7
	Н ^о -1	Mg	Расчетный		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	2,9	2,9	2,9	0,5 %	2,9
	Н ^о -9	Mg			Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	6,1	6,1	6,1	0,5 %	6,1
	Н ^о -13	Mg			Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	12,0	12,0	12,0	0,5 %	12,0
	Н ^о -14	Mg			Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	12,0	12,0	12,0	0,5 %	12,0

**Результаты количественного химического анализа, представленные
Центральной лабораторией окружающей среды и метрологии, г. Сухэ-Батор**
Место отбора природной воды: р. Селенга – г. Улан-Удэ, 2 км выше города

Таблица 5.1 – Результаты определения биогенных элементов из одной пробы

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность, Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
	PN-1	P	СФМ метод с молибдатом аммония	СФМ	0,003	0,003	0,003	1,5 %	0,014	0,014	0,014	1,5 %	0,011
	PN-6	P		СФМ	0,003	0,003	0,003	1,5 %	0,030	0,029	0,030	1,5 %	0,027
	PN-1	NO ₂	СФМ метод с реактивом Грисса	СФМ	Необн.	Необн.	Необн.	2 %	0,015	0,015	0,015	2 %	0,015
	PN-6	NO ₂		СФМ	Необн.	Необн.	Необн.	2 %	0,039	0,040	0,040	2 %	0,040

Таблица 5.2 – Результаты определения аммонийного азота

Дата анализа	Шифр контрольного образца	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
				в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)				в добавке
				X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн. ед.	$C_d = \bar{X}' - \bar{X}$
	NH ₄ -1	СФМ с реактивом Несслера	СФМ	Необн.	Необн.	Необн.	4 %	0,04	0,04	0,04	4 %	0,04
	NH ₄ - 8			Необн.	Необн.	Необн.	4 %	0,07	0,07	0,07	4 %	0,07
	NH ₄ - 14			Необн.	Необн.	Необн.	4 %	0,13	0,14	0,14	4 %	0,14

Таблица 4.3 – Результаты определения жёсткости

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
				в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
				X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, ммоль/дм ³ КВЭ, или δ, отн.ед.	$C_d = \frac{\bar{X}'}{\bar{X}}$
	Н ^о -1	Комплексонометрический метод с хромоген черным		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	0,81	0,83	0,82	0,5 %	0,82
	Н ^о -9		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	1,65	1,66	1,65	0,5 %	1,65	

Таблица 5.4 – Результаты определения кальция и расчёта магния

Дата выполнения анализа	Шифр контрольного образца	Показатель	Шифр используемой методики и метод анализа	Используемый прибор	Измеренная концентрация показателя, мг/дм ³								
					в природной воде				в контрольной пробе (природная вода с добавкой)			в добавке	
					X ₁	X ₂	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	X' ₁	X' ₂	$\bar{X}' = \frac{X'_1 + X'_2}{2}$	Погрешность Δ, мг/дм ³ , или δ, отн.ед.	$C_d = \frac{\bar{X}'}{\bar{X}}$
	Н ^о -2	Ca	Титриметрическое определение с комплексом пленксеном III		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	12,82	12,82	12,82	0,5 %	12,82
	Н ^о -6	Ca		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	25,85	25,45	25,65	0,5 %	25,65	
	Н ^о -2	Mg	Расчетный		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	2,07	2,31	2,19	0,5 %	2,19
	Н ^о -6	Mg		Необн.	Необн.	Необн.	0,5 %	4,62	4,50	4,56	0,5 %	4,56	

List of water quality monitoring parameters

Water Parameters	Water Analysis – Methods	Detection limit	Accuracy
pH	MNS ISO 10523:2001 Water quality. Determination of pH	pH=0-14	0.01
EC, $\mu\text{S/cm}$	MNS ISO 4889:99 Water quality. Determination of Electrical Conductivity.	0-19000	0.01 $\mu\text{S/cm}$
DO, mgO/l	MNS (ISO) 4816:99 Water quality. Determination of dissolved oxygen Iodometric method	0.05 mgO/l<	0.05 mgO/l
BOD, mg/l	MNS ISO 5815:2001 Water quality. Determination of Biochemical Oxygen Demand (BOD5)	0.05 mgO ₂ /l<	0.05 mgO/l
COD, mg/l	MNS ISO 6060:2001 Water quality. Determination of Chemical Oxygen Demand	0.05 mgO/l<	0.05 mgO/l
COD-Mn, mg/l	MNS (ISO) 4818:99 Water quality. Chemical Oxygen Demand – Permanganate	0.05 mgO/l<	0.05 mgO/l
SS, mg/l	MNS ISO 11923:2001 Water quality. Determination of Suspended Solids (by filtration through glass-fibre filters)	0.001mg/l <	0.001mg/l
Ca ²⁺ , mg/l	MNS (ISO) 2572:99 Water quality. Determination of calcium by titration with EDTA	0.5 mg/l<	0.05 mg/l
Mg ²⁺ , mg/l	Determination of magnesium (by calculation)	-	
Hardness (Ca+Mg), mg-eq/l	MNS ISO 6059:2001 Water quality. Determination Calcium-Magnesium by EDTA Titration	0.5mg-eq/l<	0.05 mg-eq/l
Na ⁺ +K ⁺ , mg/l	Determination of Sodium and Potassium (by calculation)	-	-

Water Parameters	Water Analysis – Methods	Detection limit	Accuracy
SO ₄ ²⁻ , mg/l	MNS 6271:2010 Water quality. Determination of Sulfate by Turbid metric Method	0.5 mg/l<	0.5 mg/l
Cl, mg/l	MNS 3976-87 Water quality. Determination of Chloride by titration	0.5 mg/l<	0.5 mg Cl
HCO ₃ , mg/l	MNS 4425-97 Water quality. Determination of Bicarbonate by titration	0.5mg/l<	0.5 mg Cl/l
TDS	Determination of Total Dissolved Solids – TDS (by calculation)	-	-
NH ₄ , mg/l	MNS 4428-97 Water quality. Determination of Ammonia by the Nessler Method	0.05-4.0mgN/l	0.001mgN/l
NO ₂ , mg/l	MNS 4431:2005 Water quality. Determination of Nitrite by the Griss Method	0.007 mgN/l<	0.001mgN/l
NO ₃ , mg/l	MNS (ISO) 7890-3:2001 Water quality. Determination of nitrate – Spectrophotometric method	0.01mgN/l<	0.01 mgN/l
Phosphate, mg/l	MNS ISO 6878:2001 Water quality. Determination of Phosphate – Spectrophotometric method with Ammonium Molybdate	0.005mg/l<	0.005mg/l
Fe, mg/l	MNS 4430:2005 Water quality. Determination of total Iron- Spectrophotometric method with NH4-CNS	0.05 mg/l<	0.05 mg/l
F, mg/l	MNS 6272:2011 Water quality. Determination of Fluoride - Spectrophotometric method	0.02 mgF/l<	0.02 mgF/l
Cr (VI), mg/l	MNS ISO 11083:2001 Water quality. Determination of Chromium (VI) – Spectrometric	0.05 mg/l<	0.05 mg/l

Water Parameters	Water Analysis – Methods	Detection limit	Accuracy
	method using 1,5 – diphenylcarbazine		
Heavy metals (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd)	MNS ISO 4421:99 Water quality. Determination of Copper- Cu, Zinc- Zn, Lead- Pb, Nickel-Ni, Cobalt - Co and Cadmium - Cd , Atomic Absorption Spectrophotometric Method	0.02 mg/l<	0.02 mg/l
Petroleum, mg/l	MNS 17.1.5.15-80 Water quality. Determination of Petroleum with weight method	0.001 mg/l<	0.001 mg/l
Hg, mg/l	MNS 6184:2010 Determination of total Mercury (Mercury Analyzer)	0.001 mg/l<	0.001 mg/l