Eesti-Vene piiriveekogude kaitse ja kasutamise ühiskomisjoni 15. istungi protokolli **lisa 13**

Приложение 13
к протоколу 15-го заседания Российско-Эстонской совместной комиссии по охране и использованию трансграничных вод

Обеспечение сопоставимости результатов мониторинга Российской и Эстонской сторон

Хилле Аллеманн
Эстонский Центр Исследования Окружающей Среды

Проведение сравнительных испытаний

Для получения сопоставимости результатов мониторинга Эстонской и Российской сторон проводятся сравнительные испытания между лабораториями, осуществляющими мониторинг

Сравнительные испытания проводятся в соответствии с *«Инструкцией по сравнительным испытаниям, проводимым в рамках работы Эстонско-Российской совместной комиссии по охране и рациональному использованию трансграничных вод»* (Приложение 21 протокола XIV заседания совместной комиссии).

В соответствии с инструкцией проводятся сравнительные испытания по следующим показателям: взвешенные вещества; БПК5; ХПКCr; Nвал; Рвал; Cu; Pb; Cd

На зимней совместной экспедиции по Чудско-Псковскому озеру сравнительные испытания проводит Тартуский филиал Эстонского Центра Исследования Окружающей Среды (ЭЦИОС). Сравнительные пробы отобраны в двух точках мониторинга

В сравнительных испытаниях участвуют с Эстонской стороны Тартуский филиал ЭЦИОС и с Российской стороны ГУ «Псковский ЦГМС»
На осенней экспедиции на Нарвском водохранилище проводит сравнительные испытания ФГУ «Балтводхоз», берётся одна сравнительная проба.
В сравнительных испытаниях участвуют с Эстонской стороны Тартуский филиал ЭЦИОС и с Российской стороны ФГУ «Балтводхоз».

Оценка сопоставимости результатов анализа

Оценка сопоставимости результатов сравнительных проб осуществляется в соответсвии с Тартуским филиалом или ФГУ «Балтводхоз»
Для оценки сопоставимости результатов анализа двух лабораторий использовался критерий сопоставимости данных E_n

$$E_n = \frac{|C_1 - C_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}}$$

C_1 и C_2 – средний показатель результатов анализа, полученных в лаборатории
U_1 и U_2 – неопределенность измерений методики, используемой лабораторией

В случае, если результат анализа ниже предела измерения, значение E_n не вычисляется
Если $E_n < 1$, результаты анализа считаются сопоставимыми

Далее приводится обзор значений E_n по компонентам, вычисленных для сравнительных проб Чудско-Псковского озера

Обзор сопоставимости результатов сравнительных проб за три года

Таблица 1. Критерии E_n за три года.

	E_n 2010 г.		**E_n 2011 г.**		**E_n 2012 г.**	
	Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2
$БПК_5$	0.03	1.46	Не вычислялся	Не вычислялся	1.44	0.97
$ХПК_{Cr}$	0.16	0.21	0.35	0.23	0.51	0.73
Взвешенные вещества	1.03	1.09	0.52	0.40	0.10	0.24
$N_{вал}$	2.96	1.95	1.34	3.92	0.75	0.09
$P_{вал}$	0.30	0.30	0.93	0.56	0.85	0.40
NH_4	0.36	0.33	-	-	-	-
NO_3	0.30	1.59	-	-	-	-
PO_4	0.98	0.87	-	-	-	-
Cu	0.72	Не вычислялся	10.59	Не вычислялся	1.27	1.61
Pb	-	-	Не вычислялся	Не вычислялся	Не вычислялся	Не вычислялся
Cd	-	-	Не вычислялся	Не вычислялся	Не вычислялся	Не вычислялся

В 2010 г. не получены сопоставимые результаты в части взвешенных веществ, БПК5, Nвал и ионов нитрата (в 2010 г. были сравнены также результаты ионов)
В 2011 г. результаты анализов двух лабораторий сопоставимы в части $ХПК_{Cr}$, взвешенных веществ и содержании $P_{вал}$
Результаты анализов не сопоставимы в случае $N_{вал}$ и очень большое различие в части тяжёлых металлов
В 2011 г. на собрании специалистов в Санкт-Петербурге был проведён анализ результатов несопоставимости
В 2012 г. результаты анализов двух лабораторий сопоставимы в части $ХПК_{Cr}$, взвешенных веществ, $P_{вал}$ и содержании $N_{вал}$
Межлабораторные различия при измерении $БПК_5$ (Проба 1) и Cu
За три года измерений получены сопоставимые результаты в части: Рвал и ХПКCr
Сопоставимость результатов была колеблющаяся в части взвешенных веществ, БПК5, Nвал и содержании тяжелых металлов

Анализ контрольных проб

В июне 2012. г. было проведено сравнительное испытание с конрольными пробами
В качестве контрольных проб использовались сертифицированные референс-материалы.
Участвовали 4 лаборатории с Российской стороны и 3 лаборатории ЭЦИОС с Эстонской стороны

Оценка результатов контрольных проб
При оценке результатов контрольных проб использовали значение E_n на основании европейского стандарта EN ISO/IEC 17043, *General requirements for proficiency testing.*

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

x - результат лаборатории
X - сертифицированное среднее
U_{ref} - расширенная неопределённость значения референса
U_{lab} - расширенная неопределённость результата лаборатории

Если $E_n \leq 1$ удовлетворительное выполнение
Если $E_n > 1$ неудовлетворительное выполнение

Таблица 2. Значения En

Лаборатория	Cd	E_n	Pb	E_n	Cu	E_n	Mn	E_n
	µg/1		µg/1		µg/1		µg/1	
Тарт. фил. ЭЦИОС	2,05	**0,20**	20,7	**0,29**	10,5	**0,36**	50,5	**0,20**
Тал. Центр ЭЦИОС	2,05	**0,17**	20,0	**0,06**	10,0	**0,00**	50,2	**0,03**
ФГУ «Балтводхоз"	1,93	**-0,10**	20,7	**0,10**	10,45	**0,10**	51,6	**0,13**
ФГУ "Псковводхоз"	2,0	**0,02**	18	**-0,45**	10	**0,00**	53	**0,27**
ГУ "СПб ЦГМС-Р"	2,31	**1,14**	13.72	**-2,30**	16,0	**1,85**	54,10	**0,61**
Вир. Фил. ЭЦИОС								
ГУ "Псков. ЦГМС"								
X	**1,99**		**19,8**		**10,0**		**50,0**	

Лаборатория	Fe	E_n	Zn	E_n	N	E_n	P	E_n
	µg/1		µg/1		µg/1		µg/1	
Тарт. фил. ЭЦИОС	214	**1,08**	98,6	**-0,16**	261	**0,50**	175	**-1,71**
Тал. Центр ЭЦИОС	225	**1,56**	102	**0,39**				
ФГУ «Балтводхоз"	225,9	**0,48**	99,8	**-0,01**	253	**0,33**	194	**-0,69**
ФГУ "Псковводхоз"	354	**2,70**	123	**0,73**	<400		211	**0,34**
ГУ "СПб ЦГМС-Р"	230	**0,66**	120	**0,93**	204	**-2,00**	194	**-0,69**
Вир. Фил. ЭЦИОС					343	**1,38**	199	**-0,29**
ГУ "Псков. ЦГМС"					400	**2,45**	210	**0,29**
X	**200**		**100**		**248**		**205**	

Результаты контрольных проб участвующих лабораторий могут считаться удовлетворительными с единичными исключениями

Итоги

Проведено сравнение методик лабораторий, участвующих в мониторинге, обсуждено обеспечение качества результатов

Имеется порядок проведения сравнительных испытаний

За последние три года сопоставимость результатов анализов была оценена однообразно

Наблюдаемая в отрезке трёх лет сопоставимость результатов анализов улучшилась

Три года это слишком короткий период, чтобы на его основании делать существенных вывод

Выводы

Обычной практикой является то, что в случае сотрудничества разных стран проводятся сравнительные испытания для обеспечения сопоставимости результатов анализа

Проведение сравнительных испытаний следует продолжить как на Чудско-Псковском озере, так и на Нарвском Водохранилище

Следует продолжить проведение анализов контрольных проб