

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОД

Исследовано влияние погрешности измерений на корректность заключений о соответствии качества вод установленным требованиям. Показано, что нормы погрешности составляют 30 % в среднем по распространенным загрязняющим веществам, свойственным питьевым водам, и 40 % – по веществам, свойственным природным водам. При этом риск ложных заключений – признания воды, соответствующей установленным требованиям несоответствующей, или воды, несоответствующей установленным требованиям соответствующей – достигает 20-50 % в диапазоне (0,8-1,2) ПДК при нормах погрешности измерений, характерных для распространенных загрязняющих веществ. Сделан вывод о необходимости оптимизации методик и средств измерений таким образом, чтобы свойственные им показатели точности гарантировали допустимый уровень риска ложных заключений о соответствии.

Введение

Масштабность водного фонда России на протяжении многих десятилетий создавала иллюзию его неисчерпаемости и возобновляемости. Однако прогрессирующее снижение качества природных и питьевых вод привело к пониманию необходимости рационального водопользования, прежде всего в наиболее освоенных районах страны, где сосредоточена основная часть населения и производственного потенциала [1]. При этом обострилась потребность в информации о качестве вод и динамике его изменения, по возможности, достаточно точно для снижения риска ошибочных управленческих решений [2]. В частности, необходима безошибочная оценка соответствия/несоответствия содержания загрязняющих веществ установленной предельно допустимой концентрации (ПДК), что требует корректного учета погрешности результатов измерений.

Нормы погрешности измерений. Аттестованными методиками измерений предусмот-

рено установление границ $\pm\Delta$ приписанной погрешности, в которых искомая величина находится с заданной доверительной вероятностью P [3]. Условием обеспечения единства измерений является требование о том, чтобы Δ не превышала установленной нормы погрешности Δ_n [4-6] в заданном диапазоне концентраций C загрязняющего воду вещества. Анализ показывает, что нормы относительной погрешности $\delta_n = \Delta_n/C$ при $C \sim$ ПДК для распространенных в питьевой воде веществ (сурьма, вольфрам, ванадий, кобальт, кремний, хлориды, бромиды, бензол, ксилол, стирол, толуол и др.) увеличиваются при снижении ПДК, преимущественно в диапазоне 10-70 % (рис. 1). Аналогичные результаты дает анализ зависимости δ_n (ПДК) для приоритетных загрязняющих веществ природных вод (бензол, мышьяк, никель, скипидар, стирол и др.) объектов рыбохозяйственного значения. Полученные зависимости могут быть аппроксимированы выражением

$$\delta_n = \frac{1}{a + b \cdot \lg \text{ПДК}},$$

где $a = 0,047$, $b = 0,0075$ для питьевой воды при ПДК $> 0,00005$ мг/дм³, и $a = 0,035$, $b = 0,062$ для природной воды при ПДК $> 0,0005$ мг/дм³.

Обратно пропорциональная в целом зависимость δ_n (ПДК) легко объяснима – чем меньше ПДК, тем сложнее выполнить измерение, поэтому его погрешность увеличивается. Так, например, ПДК бенза(а)пирена составляет тысячные доли мкг/дм³ [7], поэтому процедура подготовки проб к анализу представляет собой многоступенчатый процесс [8], что повышает погрешность измерения. В диапазоне 0,002-0,01 мкг/дм³ относительная приписанная погрешность измерения этого вещества по аттестованной методике $\delta = 50$ % [8], а норма погрешности – $\delta_n = 70$ % [4] при принятой здесь и далее доверительной вероятности $P = 0,95$. Следовательно, если изме-

А.И. Авербух*,
старший научный
сотрудник
Федерального
государственного
унитарного
предприятия
«Уральский научно-
исследовательский
институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

О.М. Розенталь,
доктор
технических наук,
профессор,
главный научный
сотрудник Института
водных проблем РАН

* Адрес для корреспонденции: allaaver@gmail.com

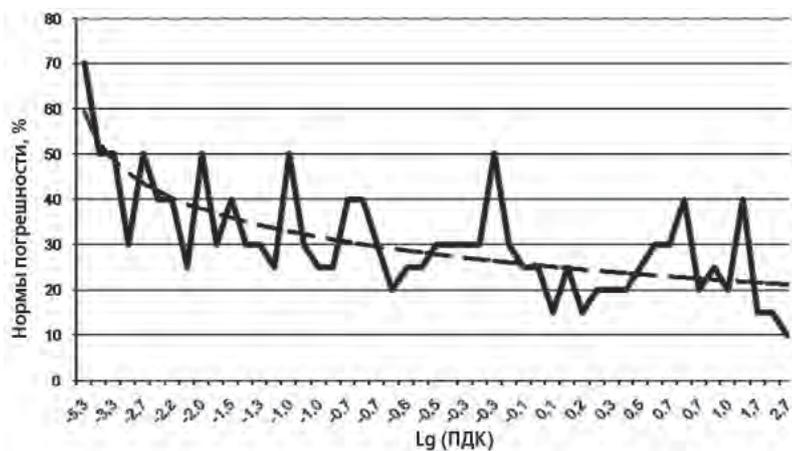


Рис. 1. Зависимость δ_n (ПДК) для приоритетных загрязняющих воду веществ (сплошная линия) и линия тренда (штриховая).

ренная концентрация $C_0=0,005$ мкг/дм³, то следует ожидать, что истинная концентрация бенз(а)пирена скорее всего находится в пределах 0,0025-0,0075 мкг/дм³ – величин, разность между которыми равна C_0 .

Необходимо отметить, что и для железа, содержание которого в воде определять значительно проще, указанная разность также составляет 50 % от измеренной концентрации. Действительно, ПДК этого металла в питьевой воде 0,3 мг/дм³ [5], а δ_n в диапазоне 0,15-1,5 мг/дм³ и δ в диапазоне 0,05-0,5 мг/дм³ составляют 25 % [4, 9]. Поэтому для результата измерений, равного, например, ПДК=0,3 мг/дм³, следует ожидать, что истинная концентрация железа находится, скорее всего, в пределах 0,23-0,38 мг/дм³, чем и определяется величина вышеприведенной разности.

Представленные примеры свидетельствуют о важности учета погрешности результатов измерительного контроля для заключения о соответствии качества вод установленным требованиям. В этом отношении показательны гистограммы норм погрешности (рис. 2, 3), построенные по правилам деления шкалы концентрации вод на поддиапазоны [4] и расчета количества попадающего в каждый из них показателей ПДК конкретных веществ по данным [7, 10-12]. Как видно, распределения характеризуются хорошо выраженной одномодальностью, причем, для 95 % веществ ПДК в питьевой воде заданы в пределах 0,001-10 мг/дм³ при $\delta_n = (0,2-0,4)$ ПДК, и для 73 % веществ ПДК в природной воде заданы в пределах 0,001-1 мг/дм³ при $\delta_n = 0,3-0,5$ ПДК. В среднем погрешность измерений при оценке качества питьевой воды составляет 0,3, а природной – 0,4 ПДК.

Вероятность ложных заключений о качестве вод. Без учета погрешности измерений заключение о соответствии состава вод уста-

новленным требованиям делается, если измеренная концентрация $C \leq \text{ПДК}$, а решение о несоответствии – если $C > \text{ПДК}$ [4]. Однако в документах на методики контроля качества вод приведена иная форма представления результатов измерений в виде $C \pm \Delta$, P [8, 9]. Тогда при оценке соответствия (составлении заключений о соответствии/ несоответствии) может реализоваться одна из следующих ситуаций:

- $C \leq \text{ПДК}$, и $C + \Delta \leq \text{ПДК}$ (1),
- $C \leq \text{ПДК}$, но $C + \Delta > \text{ПДК}$ (2),
- $C > \text{ПДК}$, но $C - \Delta \leq \text{ПДК}$ (3),
- $C > \text{ПДК}$, и $C - \Delta > \text{ПДК}$ (4).

Отличные от нуля вероятности α ложного признания несоответствия воды установленным требованиям (измеренная концентрация больше ПДК, а истинная – не больше) и β ложного признания соответствия (изме-

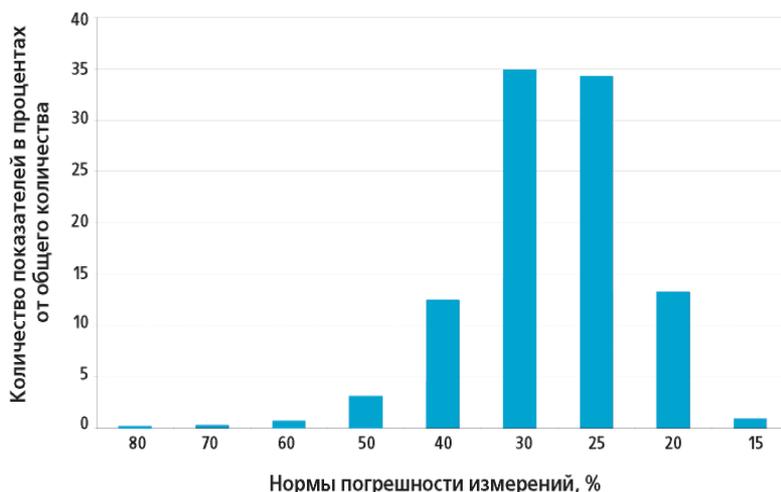


Рис. 2. Распределение значений нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК загрязняющих веществ в питьевой воде.

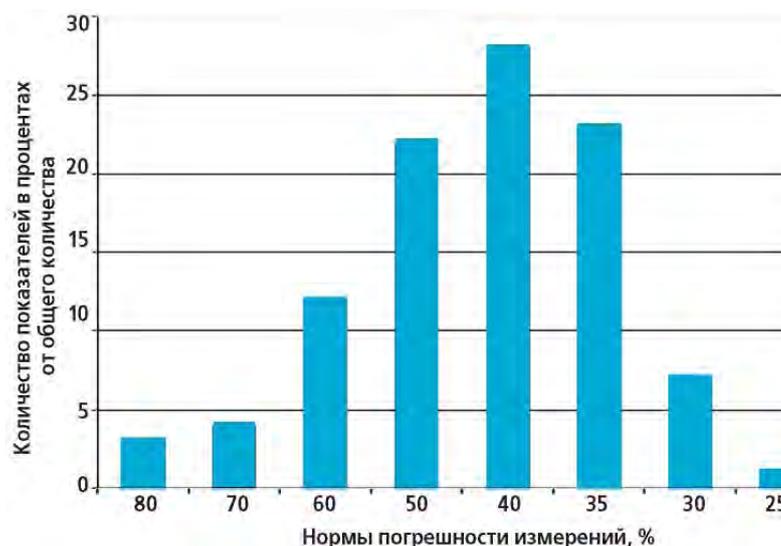


Рис. 3. Распределение значений нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК загрязняющих веществ в природной воде.

Таблица 1

Максимальные значения результатов измерений, для которых $\beta \leq 2,5\%$ при типичных значениях приписанной характеристики погрешности

$\pm \delta, \%$	10	20	30	40	50	60	70
C	0,91	0,83	0,77	0,71	0,67	0,63	0,59

ренная концентрация не больше ПДК, а истинная – больше) существуют при любых значениях C, однако, в ситуациях 1 и 4 они незначительны. Так, например, в ситуации 1 $\beta \leq (1-P)/2=0,025$, поскольку $P = 0,95$.

Из табл. 1 видно, что столь малые значения β бывают либо при малой погрешности измерений, обычно свойственной малоопасным загрязняющим веществам, либо при низкой концентрации опасных веществ, заметно удаленной от ПДК.

Пример 1. Результат измерений по методике, допущенной для государственного экологического и производственного контроля [13] концентрации бериллия в природной воде $C = 0,18$ мкг/дм³. Поскольку ПДК бериллия в природной воде – 0,3 мкг/дм³ [12], то делается заключение о соответствии воды установленным требованиям по данному показателю. Насколько надежно это заключение?

Решение. Концентрация бериллия в долях ПДК

$$c = \frac{C}{\text{ПДК}} = \frac{0,18 \text{ мкг/дм}^3}{0,3 \text{ мкг/дм}^3} = 0,6,$$

а $\delta = 20\%$ в диапазоне концентраций 0,1–1 мкг/дм³ [13]. Следовательно, результат измерений не превышает предельного значения по табл. 1, т.е. $\beta \leq 2,5\%$, а заключение о соответствии надежно.

В ситуации 2 также делается заключение о соответствии, но с повышенным значением величины β , равной при принятом здесь и далее предположении о нормальном распределении концентрации

$$1 - \Phi\left(-\frac{\text{ПДК} - C}{\sigma}\right),$$

где $\Phi(x)$ функция нормального распределения,

$\sigma = \frac{\Delta}{Z_p}$ – среднеквадратическое отклонение,

$Z_p = 1,96$ – квантиль при $P=0,95$. Из табл. 2 видно, что искомая вероятность увеличивается практически до 50% – значения, при котором правильные и ложные заключения о соответствии могут быть равновероятны, при $\delta > 40\%$ и $c > 0,85$.

Пример 2. Определить вероятность ошибки при заключении о соответствии концентра-

ции бериллия в природной воде установленным требованиям, если его измеренная концентрация $C=0,285$ мкг/дм³.

Решение. В данном случае

$$c = \frac{0,285 \text{ мкг/дм}^3}{0,3 \text{ мкг/дм}^3} = 0,95,$$

и при установленной для бериллия погрешности измерения $\beta = 30\%$ (табл. 2).

В ситуации 3 делается заключение о несоответствии, поскольку $C > \text{ПДК}$. Но из табл. 1 в [6] видно, что величина α увеличивается практически до 50% – значения, при котором правильные и ложные заключения могут быть равновероятны, если $\delta > 40\%$ и $c < 1,2$.

Пример 3. Определить вероятность ошибки при заключении о несоответствии концентрации бериллия в природной воде установленным требованиям, если его измеренная концентрация $C = 0,31$ мкг/дм³.

Решение. Здесь

$$c = \frac{0,31 \text{ мкг/дм}^3}{0,3 \text{ мкг/дм}^3} = 1,03,$$

поэтому согласно [6] при ранее приведенной погрешности измерений: $\alpha = 32\%$.

В ситуации 4 вероятность ложного признания несоответствия не превышает $(1-P)/2 = 2,5\%$. Столь малые вероятности этой ошибки бывают либо при малой погрешности измерений, обычно свойственной малоопасным загрязняющим веществам, либо при повышенной концентрации опасных веществ, заметно удаленной от ПДК (табл. 4), тогда как на практике важны случаи близости этой величины к ПДК.

Пример 4. Измеренная концентрация бериллия в природной воде – $C=0,45$ мкг/дм³, поэтому делается заключение о несоответствии. Насколько оно надежно?

Решение. Здесь

$$c = \frac{0,45 \text{ мкг/дм}^3}{0,3 \text{ мкг/дм}^3} = 1,5,$$

Таблица 2

Вероятность ложного признания соответствия

Границы относительной погрешности при $P=0,95, \pm\delta, \%$	c					
	0,5	0,65	0,75	0,85	0,90	0,95
	β					
10	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	15
20	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	13	30
30	< 2,5	< 2,5	< 2,5	12	23	36
40	< 2,5	< 2,5	5	19	29	40
50	< 2,5	< 2,5	9	24	32	42
60	< 2,5	4	13	28	36	43
70	< 2,5	6	17	31	38	44



Таблица 4

Минимальные значения результатов измерений, для которых $\alpha \leq 2,5\%$ при типичных значениях приписанной характеристики погрешности

$\pm\delta, \%$	10	20	30	40	50	60	70
С, доли ПДК	1,11	1,25	1,43	1,67	2,00	1,50	3,33

Таблица 5

Границы подобластей концентраций 2,4-Д и соответствующие вероятности ошибок β (2 и 3 строки) и α (4 и 5 строки)

Подобласть	Диапазон значений, мг/дм ³	Вероятности ошибок, %
I	0,01-0,0237	$\leq 2,5$
II	0,0237-0,03	2,5-50
III	0,03-0,0405	50-2,5
IV	0,0405-0,50	$\leq 2,5$

что, согласно табл. 4, больше минимального значения при $\delta = 20\%$. Поэтому $\alpha \leq 2,5\%$, и решение надежно.

Области надежных и ненадежных результатов измерений. Отметим, что в рассмотренных выше ситуациях 1 и 4 результатам измерений можно доверять, делая заключение о соответствии/несоответствии вод установленным требованиям, а в ситуациях 2 и 3 – нельзя. Нижняя граница, разделяющая область возможных значений концентрации на подобласти I и II, где реализуются ситуации 1 и 2, находится из условия ПДК-С=Δ или

$$c = \frac{1}{1 + 0,01 \delta},$$

а верхняя, разделяющая подобласти III и IV, где реализуются ситуации 3 и 4 – из условия

$$c = \frac{1}{1 + 0,01 \delta}$$

в соответствии с рис. 3, построенном для случая $P = 0,95$. Видно, что ширина подобластей II и III по-разному увеличивается с ростом приписанной характеристики относительной погрешности – при $\pm\delta = \pm 5\%$ подобласть II ограничена значениями (0,95-1) ПДК, а подобласть III – (1-1,05) ПДК, тогда как при $\pm\delta = \pm 70\%$ они ограничены значениями (0,59-1) ПДК и (1- 3,33) ПДК, соответственно.

Пример 5. Определить границы, в которых могут быть сделаны надежные и ненадежные заключения о качестве вод по результатам измерения концентрации 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты (2,4-Д) в питьевой воде.

Решение. ПДК 2,4-Д в питьевой воде – 0,03 мг/дм³ [7] $\delta_n[4]$, а δ , установленная методом жидкостной хроматографии [15] в диапазоне концентраций 0,01-0,5 мг/дм³ – 26%. Поэтому границы, разделяющие подобласти I и II, а также III и IV нетрудно найти из уравнений

$$C = cПДК = \frac{ПДК}{1 \pm 0,26},$$

Результат приведен в табл. 5. Видно, что искомые границы лежат на уровне 0,0237 и 0,0405 мг/дм³. Следовательно, измерениям можно доверять только при условии, что концентрация вещества лежит вне этих границ, практически в областях меньше 0,8 ПДК или больше 1,3 ПДК.

Выполненный анализ показывает, что надежные для принятия заключений о соответствии/несоответствии качества вод результаты измерений в существующей системе метрологического обеспечения могут быть получены преимущественно либо при значительном отличии концентрации от ПДК, либо при малых погрешностях, приписанных методикам измерений малоопасных веществ.



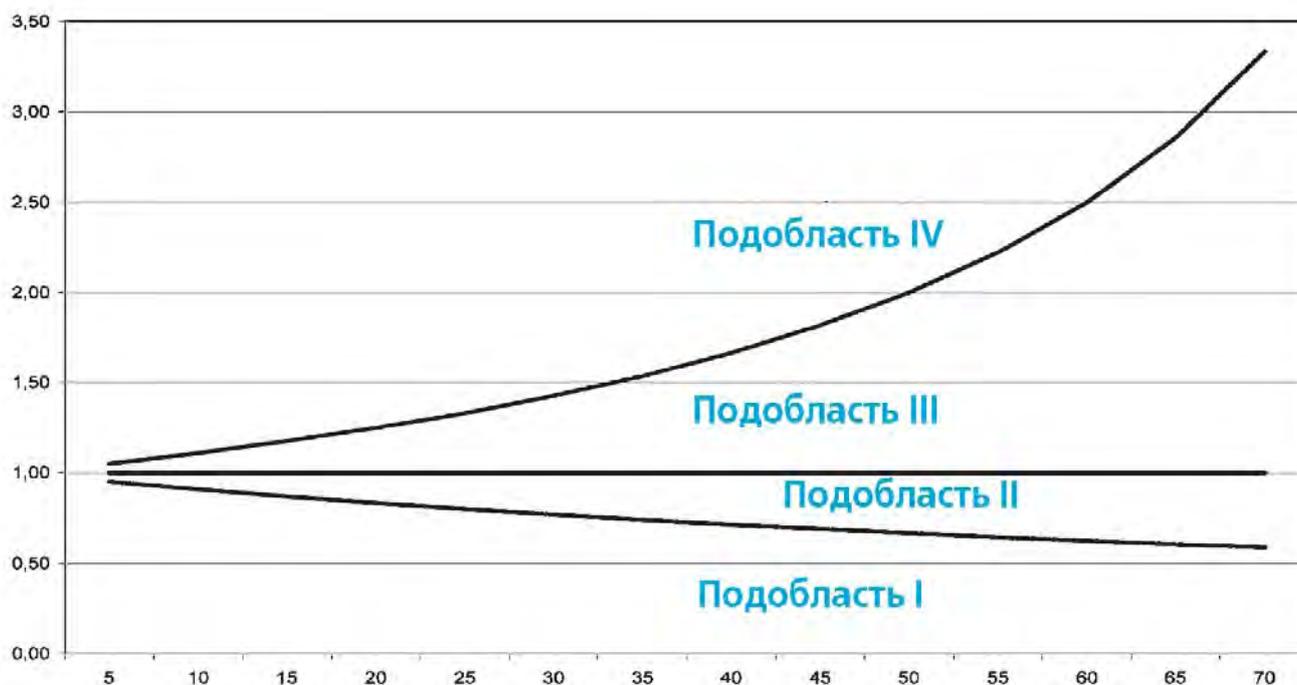


Рис. 3. Разбиение области возможных значений концентрации загрязняющего вещества на подобласти в зависимости от приписанной характеристики относительной погрешности измерений.

Из рис. 3 видно, что для большого количества опасных веществ, имеющих $\delta > 40\%$, область ненадежных результатов измерений лежит в значительно более широком диапазоне, чем для 2,4-Д (пример 5). Например, при $\delta = 70\%$ нельзя доверять результатам, полученным в диапазоне $C \approx 0,5-3,3$ ПДК. В целом, в исключительно значимых на практике областях погрешностей и концентраций результаты измерений ненадежны. Соответственно, велик риск ложных заключений и, следовательно, ошибочных управленческих решений, причиняющих в разных случаях экологический или экономический вред. Для того чтобы указанным риском можно было управлять, удерживая его на уровне, «который в данной ситуации считают приемлемым при существующих общественных ценностях» [14], необходимо установление максимально допустимых норм погрешности измерений, приемлемых для условий конкретных водных систем и реально достижимого уровня точности измерений. Это позволит изначально обоснованно подходить к выбору средств и методик измерений.

Заключение

В районе значений ПДК формируется область, где могут быть сделаны ложные заключения о соответствии/несоответствии воды установленным требованиям.

Риск ложных заключений тем выше, чем больше погрешность измерений, возрастающая, в свою очередь, при уменьшении ПДК; для наиболее распространенных загрязняющих веществ эта погрешность составляет в среднем $\pm 30\%$ в питьевой и $\pm 40\%$ в природной воде, а для наиболее опасных — $\pm 70\%$.

Область ненадежных заключений о соответствии расширяется при увеличении приписанной характеристики погрешности δ так, что при доверительной вероятности $P = 0,95$ и $\delta = 10\%$ она находится в диапазоне от 0,9 ПДК до 1,2 ПДК, а при $\delta = 70\%$ — в от 0,6 ПДК до 3,3 ПДК, что явно неприемлемо, например, при расчете суммы платы за водопользование.

Встраивание метрологического обеспечения водопользования в систему водно-экологического регулирования требует использования методик и средств измерений с показателями точности, гарантирующими допустимый уровень риска ложных заключений о соответствии.

Литература

1. Данилов-Данильян В.И. Гарантированное водопользование в рыночных условиях / Данилов-Данильян В.И., Хранович И.Л. // Водные ресурсы, 2009 Т. 36. № 2. С. 228-239.
2. Никаноров А.М. Научные основы мониторинга качества вод. Гидрометеиздат, С-Петербург: 2005. 576 с.
3. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

4. ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств
5. МИ 1317-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров
6. О.М. Розенталь, А.И. Авербух. Оценка соответствия качества вод установленным требованиям. Вода: химия и экология, №11, 2010, с. 47-52.
7. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода и водоснабжение населенных мест питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества
8. ГОСТ Р 51310-99 Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена
9. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии
10. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Ключевые слова:
показатель качества
вод,
погрешность
измерений,
норма погрешности,
приписанная
характеристика
погрешности,
заключение
о соответствии/
несоответствии

11. ГН 2.1.5.1316-03 Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
12. Перечень ПДК Рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, Изд-во ВНИРО, Москва 1999 г.
13. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 (2008) Методика выполнения измерений массовых концентраций металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках.
14. ГОСТ Р 51898-2002 Аспекты безопасности. Правила включения в стандарты
15. ГОСТ Р 52730-2007 Вода питьевая. Методы определения содержания 2,4-Д



A.I. Averbukh, O.M. Rozenral'

METROLOGICAL SUPPORT OF WATER QUALITY CONTROL

Influence of measurement inaccuracy on adequate estimation of water quality has been investigated. Error bound was shown to be less than 30% for ubiquitous pollutants in drinking water, and about 40% for pollutants in natural waters. Risk of falsity in water

quality estimation comes up to 20-50% in the range (0,8-1,2) MPC with error bounds typical for ubiquitous pollutants. Water measurement techniques as well as measurement means are to be optimized in such a way that accuracy rates would

guarantee acceptable level of risk of falsity in water quality estimation.

Key words: water quality factor, measurement inaccuracy, error bound, finding of conformity