
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ

УДК 556.18+389+626.81

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВОДНО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

© 2012 г. О. М. Розенталь

Институт водных проблем РАН

119333 Москва, ул. Губкина, 3

E-mail: orosental@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.06.2011 г.

Проанализированы источники ошибок, искажающих результаты лабораторных исследований воды, а также стандарты, нормы и правила обеспечения точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений. Показано, что аккредитация лабораторий, использование ими средств измерений и стандартных образцов, допущенных для применения в установленном порядке, а также участие в межлабораторных сравнительных испытаниях являются необходимыми, но недостаточными условиями обеспечения заявителя достоверной измерительной информацией. Получение результатов измерений с погрешностью, не выходящей за рамки установленной нормы, требует осознанного и компетентного отношения к измерительной задаче в соответствии с требованиями основополагающего стандарта ИСО/МЭК 17025. Показано, что в условиях повышающейся ценности пресной воды в мире метрологическое обеспечение водно-экологического контроля превращается в актуальную и специфическую научную задачу. Поэтому предложено развитие квалиметрии воды – направления научных и прикладных исследований, позволяющих оценивать характеристики погрешности измерения контролируемых показателей так, чтобы они не выходили за установленные пределы с заданной вероятностью.

Ключевые слова: точность результатов измерений, воспроизводимость, стандартный образец, эталон, погрешность измерений, неопределенность, межлабораторные сравнительные испытания, квалиметрия воды, аккредитация.

Государственный и производственный контроль состава и свойств природных, питьевых и сточных вод является источником информации о состоянии водного фонда, базой управления водопользованием и основой разрешения внутренних и межгосударственных водных споров. Заключение органов контроля делается на основе инструментальных измерений многоэтапного процесса, включающего отбор проб, подготовку образцов для испытаний, работу с метрологическим оборудованием. На всех этапах этого процесса существуют источники ошибок, искажающих полученную информацию, поэтому даже при самом тщательном выполнении аналитических работ и процедуры контроля стабильности результатов сохраняются риски погрешности измерения. Согласно Международному словарю терминов метрологии (ISO/IEC/OIML/VIPM, Женева, 1984), “истинное значение – теоретическое понятие, которое нельзя определить точно”. Как выразился один из видных российских метрологов В.И. Калмановский [24], “вследствие погрешностей к истинным значениям можно приблизиться только в результате бесконечного процесса

повторных исследований с бесконечным совершенствованием методов и средств измерений”. Поэтому любые количественные сведения о качестве воды, предполагаемые как истинные, могут быть подвергнуты сомнению, а при оценке по альтернативному признаку (соответствие/несоответствие установленным требованиям) оказаться ложными. Такова одна из причин ошибочных водохозяйственных решений, создающих риск переоценки или недооценки угроз водопользования и причиняющих экономические ущербы предприятиям или экологический вред водным ресурсам.

Для рационального водопользования нужны объективные, достоверные и сопоставимые данные о качестве воды каждого водного объекта и о состоянии водного фонда страны в целом. Этим определяется значимость метрологического обеспечения водно-экологического контроля путем выбора средств и методов (методик) измерений, гарантирующих удовлетворительную степень близости получаемых результатов к фактическим значениям исследуемых характеристик [45]. Такова одна из задач метрологии – науки, основные

Таблица 1. Распространение применяемых методов измерений металлов, %

Методы измерений	Марганец	Железо	Хром	Никель	Медь
	%				
Спектральные	63	21	52	80	63
Фотометрические	35	74	47	17	31
Инверсионная вольтамперометрия, флуориметрия	2	5	1	3	6

положения которой во всем мире принято устанавливать законодательно. В России решение таких задач гарантировано Конституцией (ст. 71р) и регулируется Федеральными законами № 184 “О техническом регулировании”, № 102 “Об обеспечении единства измерений”, а также большим количеством подзаконных актов, норм и стандартов, в том числе основополагающих [10, 11, 14, 18, 20].

РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОДНО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Законом 184-ФЗ закреплена ответственность лабораторий за недостоверность результатов измерений (ст. 42). Кроме того, в таких областях, как использование водных ресурсов, ответственность за сохранение которых несет государство, принимаются результаты измерений только тех лабораторий, компетентность которых подтверждена через процедуру аккредитации. Последнее правило в соответствии с 102-ФЗ распространяется на отношения, возникающие при измерительном контроле, установлении, соблюдении и применении требований к единицам величин, средствам и методам измерений. Государственное регулирование обеспечения единства измерений обязательно при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, чрезвычайных ситуациях, контроле (надзоре) за соблюдением установленных законодательством требований, эксплуатации опасных производственных объектов, осуществлении торговли, выполнении государственных учетных операций, поручений суда, органов прокуратуры и государственной власти. В перечисленных случаях к применению допускаются только проверенные средства измерений утвержденного типа и соответствующие методы (методики), аттестованные уполномоченными органами, в свою очередь аккредитованными в установленном порядке.

Информация о допущенных к использованию средствах и методах (методиках) измерений хранится в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений [62]. Методы измерений, предназначенные для контроля состава и свойств вод, регламентированы межгосударственными и национальными стандартами (ГОСТ Р, ГОСТ), методическими указаниями Роспотребнадзора, федеральными природоохранными нормативными документами (ПНД Ф), руководящими документами Росгидромета, а также стандартами организаций. Выбор средств и методов измерений определяется требуемым для решения поставленной измерительной задачи уровнем достоверности результатов [27]. При контроле качества воды чаще всего используют методы: титриметрический, гравиметрический, фотометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, флуориметрический, ИК-спектрофотометрический, хроматографический, полярографический или инверсионной вольтамперометрии (табл. 1).

Спектральные методы позволяют получить наиболее точные результаты измерений, прежде всего при контроле концентрации в воде цветных металлов (табл. 2), однако относятся к числу дорогостоящих. Поэтому используют также классические методы фотометрии, флуориметрии, вольтамперометрии, при том, что количество ошибочных результатов нередко зависит не от применяемого метода, а от компетентности исполнителей (случай определения железа в табл. 2). Доля отрицательных результатов, вызванных ошибками лабораторий, обычно не превышает 20%, и если эту цифру принять за допустимую вероятность ошибки лаборатории, то получим вывод о применимости фотометрических методов при определении в воде железа, марганца и меди, но, как следует из табл. 2, не хрома и никеля.

Погрешность – показатель качества результатов измерений состава и свойств, характеризую-

Таблица 2. Результаты определения содержания металлов разными методами измерений [25]

Металл	Спектральные методы		Фотометрические методы	
	количество полученных результатов	доля неприемлемых результатов*, %	количество полученных результатов	доля неприемлемых результатов, %
Железо	48	19	176	3
Марганец	83	10	46	15
Медь	85	6	42	14
Никель	65	20	14	43
Хром	51	12	47	26

* Неприемлемы результаты, не отвечающие критериям межлабораторных сличительных испытаний.

ший отклонение измеренного значения от действительного или стандартного. Погрешность оценивается верхней и нижней границами, в пределах которых искомая величина находится с заданной доверительной вероятностью.

Различают “нормы характеристик погрешности измерений” (или просто нормы погрешности измерений) и “приписанные характеристики погрешности измерений”. Нормы погрешности измерений состава и свойств вод приведены в [9], приписанные характеристики погрешности устанавливают по результатам метрологических исследований и приводят в документах на методики измерений [8, 12, 16, 26]. Известна также “статистическая оценка” или близость отдельного результата к действительному значению измеряемой величины, применяемая в основном при научных исследованиях. В природных, питьевых и сточных водах нормы погрешности измерения установлены главным образом для так называемых “приоритетных” веществ [9], имеющих “глобальное распространение” (табл. 2 в [53]). Такими, например, нефтепродукты, ртуть и бензол, для которых норма погрешности равна $\pm 50\%$, или бен(а)пирен, для которого эта величина составляет $\pm 70\%$ при концентрации, близкой к нормативному уровню – предельно-допустимой концентрации (ПДК), ориентировочно допустимому уровню (ОДУ), ориентировочно безопасному уровню воздействия (ОБУВ) и т.д. (Далее по тексту без снижения общности рассуждений используется единое обозначение ПДК.)

Из табл. 3 видно, что установленная норма погрешности быстро возрастает с уменьшением ПДК. Поэтому современная система водно-экологического контроля имеет явно недостаточное метрологическое обеспечение при оценке особо

опасных веществ, содержание которых ограничено наиболее жесткими нормативами: для этих веществ результаты оценивания наименее достоверны, так что надежность выводов понижается именно тогда, когда она особенно необходима. Другой недостаток этой системы – ограниченность интервала концентраций веществ (для которого применимы установленные нормы погрешности) узким диапазоном (0.5–5.0) ПДК. Контроль качества воды в более широком диапазоне концентраций осуществляется с повышенной погрешностью: на 20, 50 и 100% в окрестности 0.1, 0.05 и 0.01 ПДК соответственно [9]. Такое

Таблица 3. Нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК загрязняющих воду веществ

Нормы погрешности, $\pm, \%$	ПДК для питьевой воды, мг/дм ³	ПДК природных и сточных вод, мг/дм ³
80	>000005	>00001
70	0.000005–0.00001	0.00001–0.0001
60	0.00001–0.0001	0.0001–0.001
50	0.0001–0.001	0.001–0.01
40	0.001–0.01	0.01–0.1
35	Не известно	0.1–1
30	0.01–0.1	1–10
25	0.1–1	10–100
20	1–10	100–500
15	>10	500–1000

положение обусловлено, в первую очередь, несовершенством средств измерений. Так, низкая чувствительность детектора хроматографов не позволяет определять малые концентрации веществ в воде без предварительного концентрирования исходной пробы — процесса, являющегося источником дополнительной погрешности.

Совершенствование метрологического обеспечения водно-экологического контроля требует повышенной достоверности результатов измерения качества воды и повышения надежности выводов о соответствии/несоответствии воды установленным требованиям путем:

- расширения диапазона измерений концентраций загрязняющих воду веществ без увеличения погрешности;

- исключения негативного влияния неучтенных примесей в водных средах сложного состава;

- увеличения частоты периодических измерений с целью уменьшения ошибки выборки.

Решение перечисленных задач требует соответствующих ресурсов, сумма которых должна оцениваться в каждом конкретном случае по критериям максимальной выгоды или снижения риска причинения вреда от употребления воды несоответствующего качества.

Неопределенность измерений представляет собой характеристику достоверности и объективности результатов измерений, заменяющую погрешность. Ее введение рекомендовано Международным комитетом мер и весов, Международной организацией по законодательной метрологии, Международным союзом по чистой и прикладной физике, Международным союзом по чистой и прикладной химии, Международной федерацией клинической химии. Разработанное этими организациями “Руководство” [52] принято национальными системами обеспечения единства измерений государств — участников Соглашения “О проведении согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации”. В России в развитие [52] действуют рекомендации [46].

В соответствии с [46, 52] неопределенность характеризует рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Различают стандартную, суммарную стандартную и расширенную неопределенность. Первая (u) выражается в виде среднеквадратического отклонения, вторая (u_c) — в виде положительного квадратного корня суммы дисперсий или ковариаций, а третья (U) представляет собой интервал вблизи результата измерений, в котором предположительно находится измеряемая величина. $U = ku_c$, где так называемый коэффициент

охвата k зависит от уровня доверительной вероятности P . Так, $k = 2$ при $P \approx 0.95$ и $k = 3$ при $P \approx 0.99$.

Вопрос о том, какой показатель лучше использовать — погрешность или неопределенность, является дискуссионным [43, 51, 55, 58], однако различие между ними очевидно при оценивании достоверности результата измерений как характеристики частотной или субъективной, согласно [46] (на языке статистики это различие между оценками точности с помощью доверительного или толерантного интервала (ГОСТ Р ИСО 16269-6-2005)). Если принимается, что интервал $\pm U$ между доверительными границами погрешности, откладываемыми от результата измерений, включает действительное значение измеряемой величины с заданной доверительной вероятностью, то это рассматривается как частотная интерпретация вероятности. При субъективной оценке указанный интервал трактуется как область, содержащая заданную долю распределения значений, которые могли бы быть с высокой вероятностью приписаны измеряемой величине по результатам повторного опыта.

Международный стандарт ИСО 5725 [18] является необходимым руководством для оценки точности методов и результатов выполняемых измерений. Последовательное появление шести отдельных частей стандарта в 1994–1998 гг. вызвано необходимостью достоверного измерения показателей состава и свойств продукции в современных условиях модернизации экономики и интенсивного формирования глобальных рыночных отношений. Принятие ИСО 5725 в России в форме национального стандарта [18] — яркий пример гармонизации российских и международных принципов обеспечения единства измерений, демонстрация намерений России участвовать в мировой торговле, следовать используемым в развитых экономиках правилам планирования и обеспечения точности методов и результатов измерения.

По [18] “точность” (accuracy) определяет степень близости полученного результата измерения принятому опорному значению, которое служит в качестве согласованного для сравнения [13, 23]. “Точность” характеризуется “правильностью” (trueness) и “прецизионностью” (precision), т.е. близостью среднего, полученного в серии измерений, к опорному значению и близостью между собой отдельных независимо полученных результатов. Прецизионность определяет изменчивость результатов, возникающую вследствие технологических и других влияющих факторов, при использовании одного какого-либо метода измерений. Если эта характеристика оценивается в одной лаборатории, то это — повторяемость (repeatabili-



Рис. 1. Составляющие точности по ГОСТ Р ИСО 5725.

tu), а если в разных – воспроизводимость (reproducibility), согласно [18, части 1, 2]. Близость результатов, полученных в неодинаковых условиях, например разными операторами или в разное время в пределах одной лаборатории, характеризуется промежуточной прецизионностью [18, ч. 3] (рис. 1). Точность не подменяется прецизионностью, которая может быть как угодно мала, в то время как ошибка измерений окажется велика.

Количественные характеристики повторяемости (repeatability standard deviation) и воспроизводимости (reproducibility standard deviation) – это стандартные отклонения, которые с доверительной вероятностью 0.95 не могут быть превышены абсолютным значением разности двух измерений, выполненных, по терминологии [18], “в условиях повторяемости (сходимости) и воспроизводимости”.

Условием корректного установления повторяемости и воспроизводимости является обработка результатов измерений с применением статистик Кохрана и Граббса [18, ч. 2], робастных методов анализа данных [18, ч. 5], а также методик измерений и расчета их неопределенности по результатам оценки повторяемости, воспроизводимости и так называемой “правильности” [44, 63].

Для современной лабораторной практики стандарт [18] – незаменимый сборник конкретных рецептов универсального подхода к обеспечению единства измерений веществ и материалов на основе положений математической статистики. Вместе с тем формальное применение этого документа может дать искаженные результаты вследствие недостаточного представления в нем информации об исходных предпосылках и нечеткого определения принятых ограничений, как это показано в следующем разделе.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПЛАНИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оценивание точности результатов измерений на требуемом уровне предполагает статистически обоснованное планирование измерительного эксперимента и корректный анализ данных. В частности, приведенная в ГОСТ Р ИСО 5725-2 (п. 7.2.7) форма А для исходных данных вполне достаточна для проведения двухфакторного дисперсионного анализа показателей прецизионности (1-й фактор – разброс результатов измерений в пределах лаборатории на заданном уровне измеряемой величины, 2-й фактор – разброс между лабораториями). В то же время в стандарте рекомендуется проведение анализа по каждому уровню контролируемого показателя *j* в отдельности, что соответствует однофакторному анализу. В соответствии с выражением (20) документа (здесь и далее сохранены обозначения, принятые в рассматриваемом стандарте) рекомендуются оценки:

$$- \text{дисперсии повторяемости } S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)},$$

где n_{ij} – число измерений в *i*-й лаборатории образцов *j*-го уровня, p – число лабораторий, $S_{ij}^2 = \frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$ – оценка дисперсии отклонений измеряемой величины в *i*-й лаборатории на *j*-том уровне, произведенная по k измерениям, $\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$ – среднее значение измеряемой величины в *i*-й лаборатории на *j*-м уровне по k измерениям;

$$- \text{межлабораторной дисперсии } S_{Lj}^2 = \frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{\bar{n}_j},$$

$$\text{где } \bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right], S_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \times$$

$$\times \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2, \bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}};$$

– дисперсии воспроизводимости (в соответствии с примечанием 4 индексы R, r, L означают, что величины относятся к воспроизводимости, повторяемости и межлабораторному эксперименту соответственно) – $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$.

Естественно, что в [18] эти выражения приводятся без вывода. Однако для понимания области применимости стандарта необходимо привести некоторые основные соотношения.

Математическая модель двухфакторного эксперимента для j -го уровня имеет вид

$$y_{ijk} = m_j + B_{ij} + \varepsilon_{ijk}, \quad (1)$$

где y_{ijk} – k -тое измерение в ячейке ij плана эксперимента (ГОСТ Р ИСО 5725-2), m_j – общее среднее, B_{ij} – лабораторная составляющая систематической погрешности измерений, ε_{ijk} – случайная погрешность измерений.

При этом предполагается нормальное распределение случайной погрешности измерений (п. 1.4 стандарта) и равенство числа измерений во всех лабораториях $n_{ij} = n_j$ (сбалансированный эксперимент – п. 1.3).

Статистиками однофакторного дисперсионного анализа являются:

$$S_{dj}^2 = n_j \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{i,j} - \bar{y}_j)^2 / (p-1), S_{rj}^2 = \sum_{i=1}^p S_{ij}^2 / p. \quad (2)$$

В стандарте отсутствуют рекомендации по оценке значимости влияния лабораторной составляющей систематической погрешности. Возникает естественный вопрос: при каких значениях этих показателей результаты эксперимента, проводимого в различных лабораториях, можно считать воспроизводимыми?

Ответ на этот вопрос дает основная статистика дисперсионного анализа F_0 .

Отсутствие влияния лабораторной составляющей определяется решающим правилом:

$$F_0 = S_{dj}^2 / S_{rj}^2 \leq F_{1-\alpha}[p-1, p(n_j-1)], \quad (3)$$

где $F_{1-\alpha}$ – квантиль распределения Фишера с числом степеней свободы $[p-1, p(n_j-1)]$, α – вы-

бранный уровень значимости, определяющий ошибку первого рода (риск лаборатории).

Для дальнейшего исследования результатов однофакторного дисперсионного анализа необходимо детализировать модель (1).

Различают модели постоянных и случайных эффектов. В первом случае уровни фактора фиксированы, а их выходные эффекты – неслучайные величины. Во втором случае уровни фактора выбираются случайным образом в соответствии с законом распределения $P(m_j, \sigma_{Bj}^2)$. Выходной эффект здесь – случайная величина с законом распределения $P(0, \sigma_{Bj}^2)$.

Схема эксперимента в стандарте представляет собой модель постоянных эффектов. Однако, если рассматривать сравниваемые лаборатории как некоторую выборку из генеральной совокупности, характеризующей уровень развития экспериментальной базы данной области, то может быть использована более простая модель случайных эффектов.

Математическими ожиданиями статистик дисперсионного анализа будут:

– для модели постоянных эффектов: $M[S_{dj}^2] = \frac{n_j}{p-1} \sum_{i=1}^p B_j^2 + \sigma_{0j}^2$ при $\sum_{i=1}^p B_j = 0$, где B_j – отклонения от общего среднего;

– для модели случайных эффектов: $M[S_{dj}^2] = n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2$, $M[S_{rj}^2] = \sigma_{0j}^2$ – дисперсия случайной погрешности измерений.

Отсюда следуют формулы для оценки межлабораторной дисперсии $S_{Lj}^2 = (S_{dj}^2 - S_{rj}^2)/n_j$ и дисперсии повторяемости S_{rj}^2 , которые и используются на практике. При этом собственно лаборатория рассматривается как единый фактор, оказывающий влияние на разброс результатов. Поэтому заметим, что использование ГОСТ Р ИСО 5725-3 (ч. 3) позволило бы оценивать также промежуточную прецизионность, обусловленную вариацией факторов в пределах лаборатории, а для оценки повторяемости, промежуточной прецизионности и воспроизводимости использовать планы трех- и четырехфакторного дисперсионного анализа.

Планирование объема измерений для расчета стандартного отклонения повторяемости в каждой ячейке ij в рассматриваемом стандарте не определено. Допускается даже $k = 2$ измерений (в стандарте – выражение (5)). При этом статисти-

ческий разброс показателей будет значительным, а достоверность принимаемых решений низкой.

Необходимый объем измерений можно определить, задавая допустимые значения вероятностей ошибок первого α и второго β рода (риск лаборатории и риск заказчика-пользователя результатами измерений).

Если нулевая гипотеза H_0 отсутствия межлабораторного эффекта отвергается, а альтернативная гипотеза H_1 наличия этого эффекта принимается (что в стандарте не рассматривается), то статистика F_0 будет подчиняться разным правилам в моделях постоянных и случайных эффектов, в частности в модели постоянных эффектов – нецентральному F -распределению с числом степеней свободы $(p - 1)$ и $p(n_j - 1)$ и параметром не-

$$\text{центральности } \delta = \frac{n}{p-1} \sum_{i=1}^p B_j^2.$$

Нецентральное F -распределение достаточно сложно аппроксимируется центральным. В [36] приведены номограммы, позволяющие рассчитать необходимый объем измерений в зависимости от допустимой межлабораторной разности средних, которую желательно представить в терминах

$$\frac{\sum_{i=1}^p B_j^2}{\sigma_{0j}^2}.$$

Так, например, при числе лабораторий $p = 5$, $\alpha = 0.01$, $\frac{\sum_{i=1}^p B_j^2}{\sigma_{0j}^2} = 5$ получим, что

при количестве измерений в каждой лаборатории $n_j = 4, 5, 6$ $\beta = 0.38, 0.18, 0.06$ соответственно.

В модели случайных эффектов при альтернативной гипотезе F_0 имеем центральное F -распределение с тем же числом степеней свободы. При этом расстояние между нулевой и альтернативной гипотезами в терминах $\lambda^2 = (n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2)/\sigma_{0j}^2$ определяется по соотношению:

$$\begin{aligned} \lambda^2 &= \frac{F_{1-\alpha}[p, p(n_j - 1)]}{F_{\beta}[p, p(n_j - 1)]} = \\ &= F_{1-\alpha}[p, p(n_j - 1)] F_{1-\beta}[p(n_j - 1), p]. \end{aligned} \quad (4)$$

В [36] приведены номограммы, позволяющие определить риск заказчика в терминах параметра

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{n\sigma_{Bj}^2}{\sigma_{0j}^2}}.$$

В частности, при $p = 5$, $n_j = 6$, $\sigma_{Bj}^2 = \sigma_{0j}^2$

и $\alpha = 0.01$ получим $\beta = 0.4$. Для снижения этой величины до уровня 0.2 и ниже, как в случае принятия модели постоянных эффектов, необходимо либо провести $n_j > 60$ измерений, либо увеличить

α до уровня 0.05. В связи с тем, что относительное допустимое расстояние между нулевой и альтернативной гипотезами в обоих случаях одинаково,

$$\text{получаем: } \left(\frac{\frac{n}{p} \sum_{i=1}^p B_j^2 + \sigma_{0j}^2}{\sigma_{0j}^2} = \frac{n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2}{\sigma_{0j}^2} = 7 \right). \quad \text{Из}$$

приведенного примера следует, что в модели случайных эффектов риск заказчика больше, чем в модели постоянных эффектов.

В целом модель случайных эффектов относительно сложна для использования, но обеспечивает наиболее достоверные результаты. Поэтому детальный анализ результатов однофакторного дисперсионного анализа проводится обычно именно на модели случайных, а не постоянных эффектов, как в рассматриваемом стандарте.

Точность оценивания показателей $S_{Lj}^2, S_{rj}^2, S_{Rj}^2$ в стандарте не выполняется, хотя это чрезвычайно важно при малом количестве измерений в каждой ячейке i, j (допускается $n_{ij} = 2$).

Универсальной характеристикой точности оценок являются доверительные интервалы. Такой интервал для относительной величины $(n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2)/\sigma_{0j}^2$ строится на основе соотношения (3), а именно: $((n_j\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2)/\sigma_{0j}^2)F_{\alpha/2} \leq F_0 \leq ((n_j\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2)/\sigma_{0j}^2)F_{1-\alpha/2}$. После перегруппировки получим доверительные границы для величины S_{Lj}^2/S_{rj}^2 :

$$\begin{aligned} A &= n_j^{-1} \left[\frac{F_0}{F_{1-\alpha/2}[p-1, p(n_j-1)]} - 1 \right], \\ B &= n_j^{-1} \left[\frac{F_0}{F_{\alpha/2}[p-1, p(n_j-1)]} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Доверительные границы для показателя S_{Lj}^2 можно оценить, используя приближенный метод Уильямса [27], позволяющий построить доверительный интервал с доверительной вероятностью, не превышающей $(1 - 2\alpha)$, путем объединения двух доверительных интервалов для S_{Lj}^2/S_{rj}^2 и для S_{dj}^2 :

$$A_1 = \frac{S_{dj}^2(p-1)}{\chi_{1-\alpha/2}^2(p-1)}, \quad B_1 = \frac{S_{dj}^2(p-1)}{\chi_{\alpha/2}^2(p-1)}. \quad (6)$$

Если $A < \sigma_{Bj}^2 / \sigma_{0j}^2 < B$ и $A_1 < n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2 < B_1$, то значение σ_{Bj}^2 должно с вероятностью $(1 - 2\alpha)$ находиться между границами $AA_1/nA + 1$ и $BB_1/nB + 1$. Если при этом получается отрицательное значение границы, то оно заменяется на ноль, не изменяя при этом доверительную вероятность.

Доверительный интервал для показателя повторяемости S_{rj}^2 определяется по соотношению:

$$\frac{S_{rj}^2 [p(n_j - 1)]}{\chi_{1-\alpha/2}^2 [p(n_j - 1)]} \leq \sigma_{0j}^2 \leq \frac{S_{rj}^2 [p(n_j - 1)]}{\chi_{\alpha/2}^2 [p(n_j - 1)]}.$$

Доверительный интервал для показателя воспроизводимости: $S_{Rj}^2 = S_{ij}^2 + S_{rj}^2 = (S_{dj}^2/n_j) - (S_{rj}^2/n_j) + S_{rj}^2 = (S_{dj}^2/n_j) + S_{rj}^2((n_j - 1)/n_j)$. При этом приближенный $(1 - \alpha)$ доверительный интервал определяется методом Сатервайта:

$$S_{Rj}^2 v / \chi_{1-\alpha/2}(v) \leq \sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2 \leq S_{Rj}^2 v / \chi_{\alpha/2}(v),$$

$$\text{где } v = \frac{(S_{Rj}^2)^2}{\left(\frac{S_{dj}^2}{n_j}\right)^2 + \left(\frac{S_{rj}^2}{n_j/(n_j - 1)}\right)^2}.$$

В стандарте ИСО 5725-2 нарушены исходные предпосылки.

1. Предполагаются лишь небольшие различия во внутрилабораторных расхождениях (п. 7.3.3.1), т.е. принимается заранее неочевидное условие равенства дисперсий случайных погрешностей σ_{0j}^2 . Такое равенство означает одинаковое метрологическое обеспечение лабораторий (п. 5.1.2е), что представляется проблематичным. Более того, исключаются только наибольшие дисперсии, значительно превышающие остальные дисперсии.

При неравенстве дисперсий математические ожидания статистик дисперсионного анализа были бы, соответственно: $M[S_{dj}^2] = n_j \sigma_{Bj}^2 + \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sigma_{0ij}^2$; $M[S_{rj}^2] = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sigma_{0ij}^2$.

Предположим, что число степеней свободы $p(n_j - 1)$ велико. Тогда оценку S_{rj}^2 можно заменить на истинное значение $\sigma_{cp,j}^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sigma_{0ij}^2$ и статисти-

стика $F_0 = S_{dj}^2 / S_{rj}^2$ будет иметь математическое ожидание и дисперсию

$$M[F_0] = n\sigma_{Bj}^2 / \sigma_{cp}^2 + 1; \quad D[F_0] = \frac{2}{p-1} \left[1 - \frac{p-2}{p-1} \frac{\sum_{i=1}^p (\sigma_{0ij}^2 - \sigma_{cp}^2)^2}{p(\sigma_{cp}^2)^4} \right]. \quad (7)$$

Распределение этой статистики при нулевой гипотезе $\sigma_{Bj}^2 = 0$ — приблизительно χ^2 с числом

$$\text{степеней свободы } v = \frac{p-1}{1 + \frac{p-2}{p-1} \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{\sigma_{0ij}^2}{\sigma_{cp}^2} - 1 \right)^2}.$$

Пусть минимальная из дисперсий есть σ_{0jl}^2 , а максимальная — в k раз больше, т.е. равна $k\sigma_{0jl}^2$. Тогда:

$$v_{\min} = \frac{p-1}{1 + \frac{p-2}{p-1} \frac{(k-1)^2}{(k+1)^2}}.$$

При изменении дисперсий на 100% ($k = 2$) получим:

$$v = \frac{p-1}{1 + \frac{p-2}{p-1} \times 0.9}.$$

Так, при числе лабораторий $p = 3$: $v = 2$, при $p = 10$: $v = 8$, т.е. при равных объемах выборок неравенство дисперсий не оказывает значительного влияния на результаты дисперсионного анализа.

2. В стандарте предполагается равенство объемов измерений (п. 1.3). Рассмотрим, влияет ли на результаты анализа неравенство этих объемов (несбалансированный эксперимент). В этом случае математические ожидания статистик будут соответственно:

$$M[S_{dj}^2] = \sigma_{Bj}^2 \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} - \sum_{i=1}^p n_{ij}^2 / \sum_{i=1}^p n_{ij}}{p-1} + \sigma_{0j}^2. \quad (8)$$

$$M[S_{rj}^2] = \sigma_{0j}^2.$$

Следовательно, при нулевой гипотезе $\sigma_{Bj}^2 = 0$ распределение статистики F_0 не изменится.

3. Рассмотрим теперь влияние одновременно неравенства дисперсий и объемов измерений. В этом случае

$$M[S_{dj}^2] = \frac{1}{p-1} \times \left\{ \sigma_{Bj}^2 \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_j} \right] + \sum_{i=1}^p \sigma_{0ij}^2 - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \sigma_{0ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_j} \right\}; \quad (9)$$

$$M[S_{rj}^2] = \frac{1}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \sum_{i=1}^p n_{ij} \sigma_{0ij}^2 = \sigma_{в3}^2 - \text{средневзвешенная дисперсия.}$$

Тогда статистика F_0 будет иметь следующие математическое ожидание и дисперсию:

$$M[F_0] = \frac{1}{p-1} \left[\frac{p\sigma_{cp}^2}{\sigma_{в3}^2} - 1 \right];$$

$$D[F_0] = \frac{1}{(p-1)^2} \left[\frac{p(1-V_{cp}) \left(\frac{\sigma_{cp}^2}{\sigma_{в3}^2} \right)^2 - 2V_{в3} - 1}{p-1} \right], \quad (10)$$

где $V_{cp} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left[\frac{\sigma_{0ij}^2}{\sigma_{в3}^2} - 1 \right]^2$, $V_{в3} = \frac{1}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \times \sum_{i=1}^p n_{ij} \left[\frac{\sigma_{0ij}^2}{\sigma_{в3}^2} - 1 \right]^2$.

Таким образом, математическое ожидание статистики F_0 при нулевой гипотезе равно 1 тогда и только тогда, когда средневзвешенная дисперсия равна средней дисперсии, т.е. когда все n_{ij} равны. В этом случае применим критерий Кохрана, использованный в стандарте ИСО 5725-2. В случае же неравных объемов измерений необходимо рекомендовать лабораториям проведение проверки равенства дисперсий по критерию Бартлетта: $B/C \sim \chi^2(p-1)$, где $B = 2.303 \left(v \lg S^2 - \sum_{i=1}^p v_{ij} \lg S_{rj}^2 \right)$, $v = \sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)$; $v_{ij} = n_{ij} - 1$,

$$S^2 = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^p v_{ij} S_{rj}^2, \quad C = 1 + \frac{1}{3(p-1)} \left(\sum_{i=1}^p \frac{1}{v_{ij}} - \frac{1}{v} \right). \quad (11)$$

Гипотеза равенства дисперсий отвергается, если $B/C > \chi_{1-\alpha}^2$.

Далее отметим, что в стандарте для проверки равенства дисперсий предлагается использовать

критерий Кохрана, применяемый только при равенстве объемов измерений n_{ij} . Однако, как показано выше, при равенстве n_{ij} неравенство дисперсий не оказывает существенного влияния на результаты дисперсионного анализа и проверка их равенства оказывается излишней.

4. Принципиальное значение имеет еще одна исходная предпосылка ИСО 5725-2 – предположение о том, что распределение результатов измерений является нормальным. Это сужает область применения стандарта. Между тем величину S_{dj}^2 можно переписать в виде:

$$S_{dj}^2 = \frac{n_j}{p-1} \sum_{i=1}^p (v_{ij} - \bar{v}_j)^2, \quad (12)$$

где $v_{ij} = B_j + \bar{\epsilon}_{ij}$; $\bar{v}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p v_{ij}$; $\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{n_j} \sum_{k=1}^{n_j} \epsilon_{ijk}$.

При этом влияние “ненормальности” будет различным образом проявляться в случае нулевой и альтернативной гипотез.

Для нулевой гипотезы $\sigma_{Bj}^2 = 0$. Тогда, в соответствии с центральной предельной теоремой, случайная величина v_{ij} имеет нормальное распределение $v_{ij} \sim N(0, \sigma_{0ij}^2/n_{ij})$ и ненормальность не влияет на результаты дисперсионного анализа. При альтернативной гипотезе σ_{Bj}^2 не равно нулю. Тогда случайная величина S_{dj}^2 имеет математическое ожидание $n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2$ и дисперсию $(n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2) \times \left(\frac{2}{p-1} + \frac{\gamma_2}{p} \right)$, где $\gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma_{Bj}^4} - 3$ – показатель эксцесса распределения случайного эффекта B_j , μ_4 – четвертый центральный момент этого распределения [27]. Для нормальной теории соответствующая дисперсия равна $(n\sigma_{Bj}^2 + \sigma_{0j}^2)2/(p-1)$.

Таким образом, если ввести эквивалентное число степеней свободы $v = \frac{p-1}{1 + \frac{p-1}{2p}\gamma_2}$, то выра-

жение для дисперсии $D[S_{dj}^2]$ будет совпадать с нормальным.

Поскольку распределение случайного эффекта обычно не известно, то оно принимается равномерным [2]. Заметим, что распределение систематической погрешности в метрологии чаще всего также принимается равномерным. При этом $\gamma_2 = -1.2$, дисперсия оценки S_{dj}^2 меньше, чем в нормальном случае, и увеличивается эквивалентное число степеней свободы v . Так, при $p = 10$

имеем $v = 19$ (увеличение почти вдвое). При малом числе сравниваемых лабораторий v почти не изменяется (если $p = 3$, то $v \approx 3$).

Более высоким значениям v соответствуют меньшие значения квантилей F -распределения. Поэтому распределения, часто встречающимся в практике контроля характеристик состава и свойств воды, имеющим отрицательные показатели эксцесса (более размытым, чем нормальное распределение), соответствует более узкая, чем в нормальной теории, область принятия нулевой гипотезы (увеличивается ошибка 1-го рода и уменьшается ошибка 2-го рода). Таким образом, в этих случаях нормальное распределение является “наихудшим” и приводит к результату худшему, чем в случае равномерного распределения.

В целом имеются определенные принципиальные особенности статистических методик, использованных в ГОСТ Р ИСО 5725-2, учет которых полезен при применении этого документа. В частности, используемый в стандарте математический аппарат ограничивает область оценки повторяемости и воспроизводимости, причем без внесения соответствующих указаний о планировании объема измерений и точности оценивания контролируемых показателей. В этих случаях полезно использование совместно ГОСТ Р ИСО 5725-2 и ГОСТ Р ИСО 5725-5. В пятой части стандарта предусмотрен робастный метод анализа, который дает оценки стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости, в меньшей мере зависящие от решений, принимаемых на основе данных аналитики, по сравнению с методами оценки, описанными в ГОСТ Р ИСО 5725-2.

КАЧЕСТВО МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОДНО- ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Важнейшие показатели качества метрологического обеспечения в любых областях деятельности — использование испытательными лабораториями эталонов и стандартных образцов, а также участие в межлабораторных сравнительных испытаниях.

Эталон единицы величин и стандартные образцы — это технические средства обеспечения единства измерений, необходимые при воспроизведении, хранении и передаче единиц величин. Эталонная база России включает государственные первичные и вторичные рабочие эталоны. Таков, например, эталон [4], предназначенный для передачи размера единицы массового расхода жидкости (воды) от первичного эталона при помощи вторичных эталонов рабочим средствам измерений с указанием погрешностей и основных мето-

дов поверки. Для обеспечения единства измерений рабочие эталоны сличаются с государственными, а государственные — с эталонами Международного бюро мер и весов. Так действует система метрологической прослеживаемости — последовательного сличения эталонов единиц величин, поверки и калибровки средств измерений.

В 2009 г. ведущими метрологическими организациями России была разработана рекомендация [32], где установлены состав и структура государственных первичных эталонов (ГПЭ) единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твердых веществ и материалов, а также порядок передачи размеров единиц массовой (молярной) доли, %, массовой (молярной) концентрации, г/дм³ (моль/дм³), с помощью рабочих эталонов рабочим средствам измерений. Комплекс ГПЭ единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твердых веществ и материалов, состоит из единиц величин, характеризующих содержание:

- компонентов неорганических веществ в водных растворах (ВНИИФТРИ);
- компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии и титриметрии (УНИИМ);
- компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов, в том числе хромато-масс-спектрометрии и метода изотопного разбавления (ВНИИОФИ);
- органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии и метода изотопного разбавления (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева);
- биологически активных компонентов в растворах на основе жидкостной хроматографии (ВНИИМС).

В качестве государственных вторичных эталонов используются высокоточные аналитические установки для определения массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах в комплексе с методиками измерений и стандартные образцы состава жидких и твердых веществ и материалов.

Измерения (испытания, анализ) качества воды и водных растворов предусматривают использование стандартных образцов (СО) веществ (материалов). Основные методы оценки метрологических характеристик СО приведены в [5–7, 28, 30, 31, 33, 40, 41, 47–49], а “Сведения об утвержденных типах СО” вносятся в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства изме-

Таблица 4. Результаты МСИ в образцах для контроля

Номер серии МСИ	1	2	3	4
Образец для контроля	реальная вода, содержащая фторид-ионы		модельный раствор, не содержащий фторид-ионы	
Общее количество результатов анализа	18	15	33	26
Количество неудовлетворительных результатов	10	7	4	6
Количество неудовлетворительных результатов, полученных фотометрическими методами	7	5	1	2

рений. На 22.06.2011 г. в фонде содержится информация о 3278 государственных СО (ГСО), в том числе применяемых для поверки, градуировки, испытаний средств измерений состава и свойств вод. Таковы ГСО ионно-солевого состава сухого остатка природной воды, водных растворов ионов металлов и неметаллов, общей жесткости, общей минерализации воды, минерального состава природной воды. Сюда же относятся ГСО состава веществ, традиционно определяемых в воде, например – состава раствора нефтепродуктов или смеси триглицеридов жирных кислот и т.п.

Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) – “неотъемлемая часть процесса аккреди-

тации лаборатории и, возможно, единственный реально объективный способ проверить лабораторию” [60], широко распространенный в мировой химико-аналитической практике [57]. МСИ осуществляются сразу несколькими лабораториями, которым рассылаются одинаковые или подобные опытные образцы [22]. Успешное прохождение МСИ свидетельствует о технической компетентности участника испытаний. МСИ проводят уполномоченные экспертные организации (координаторы) [37].

Пример МСИ. Одна из экспертных организаций системы аккредитации аналитических лабораторий – АЦ “РОСА”, являясь координатором

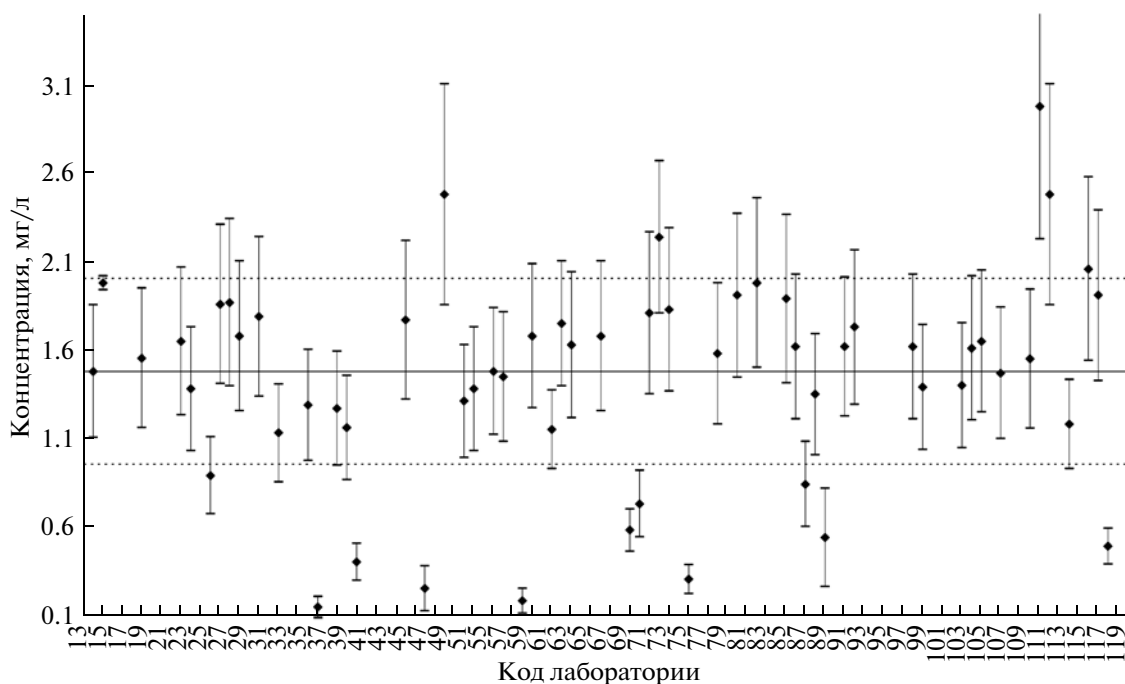


Рис. 2. Результаты определения содержания нефтепродуктов. Здесь и на рис. 2 сплошная линия – аттестованное значение (1.5 мг/дм³), пунктир – границы нормы погрешности по [9].

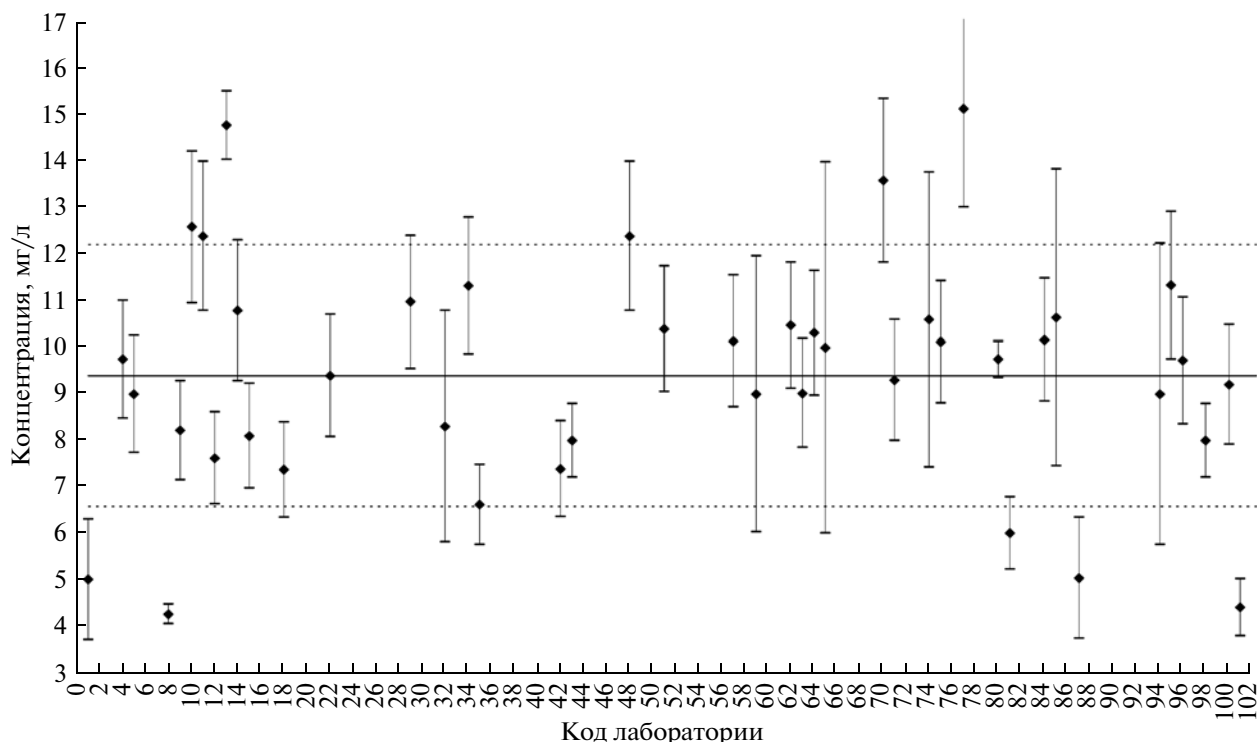


Рис. 3. Результаты определения значения БПК₅ (аттестованное значение – 9.4 мг/дм³).

проведения всероссийских межлабораторных сравнительных испытаний сточных, природных и питьевых вод, осуществляет МСИ для проверки качества выполнения анализов. В испытаниях, выполненных в 2003–2008 гг., «РОСА» предоставила возможность десяткам лабораторий подтвердить достоверность результатов определения содержания 60 различных компонентов, металлов, анионов, ряда органических веществ в питьевых, природных и сточных водах [25]. Образцы для контроля представляли собой пробы воды с естественным уровнем содержания контролируемых показателей, а также модельные растворы [7, 50]. Если положительных результатов МСИ менее 80%, то чаще всего это вызвано несовершенством применяемого метода (наличие систематической погрешности, существенное мешающее влияние других металлов, сильная зависимость от условий проведения анализа и т.п.).

Качество анализа оценивалось тремя условиями: соответствие заявленной лабораторией погрешности, соответствие норме погрешности, установленной стандартом [9], и соответствие нормативу по Z -индексу [22]. Здесь $Z = \frac{x - X}{S} \leq 2$,

$S = \sqrt{\text{СКО}^2 + (\sigma(\Delta_{\text{ок}}))^2}$, X и $\sigma(\Delta_{\text{ок}})$ – аттестованное значение и среднее квадратическое отклонение по-

грешности аттестованного значения содержания контролируемого показателя в образце для контроля; x – результат измерения, полученный лабораторией-участником МСИ, СКО – среднеквадратическое отклонение результатов анализа в лабораториях – участницах МСИ.

Результат МСИ признавался положительным, если он удовлетворял хотя бы одному из перечисленных условий. В табл. 4 приведены результаты определения алюминия в образцах природной воды. Как видно из табл. 4, при использовании фотометрического метода контроля с алюминоном и хромазулолом мешающее влияние на качество результатов оказывают фторид-ионы. На рис. 2 и 3 приведены результаты серии МСИ по определению нефтепродуктов в воде и биохимического потребления кислорода БПК₅ по методике [35] в водном растворе органического вещества. Как видно из рисунков, более 20% лабораторий не справились с заданием, т.е. получили результаты измерений, выходящие за границы доверительного интервала вокруг опорного (аттестованного) значения образца для контроля.

Анализ причин получения неудовлетворительных результатов показал, что их источниками могут быть:

– низкое качество используемых реактивов (например, четыреххлористого углерода при определении нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии);

– несовершенство используемых методик измерений (например, неполнота устранения влияния компонентов матрицы пробы, табл. 4);

– низкая чувствительность метода измерений при низких концентрациях определяемого компонента;

– несоблюдение прописи методики измерений при получении результатов измерений в лабораториях (например, использование градуировочных растворов с недостаточно широким охватом концентраций контролируемого показателя);

– нарушение технологии изготовления стандартных образцов (таковы, например, ГСО состава водного раствора сульфид-ионов, выявленные в “РОСА” в 2005 и 2006 гг.).

Аккредитация лабораторий – это официальное признание уполномоченным органом [29] ее способности выполнять работы в определенной области [14]. Лаборатория должна удовлетворять критериям компетентности [20] и требованиям, приведенным в Положении об аккредитации органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров), выполняющих работы по подтверждению соответствия (постановлением Правительства РФ 24.02.2009 № 163).

Первая группа правил предусматривает выполнение требований стандартов [19] и регулирует управление документацией, обслуживание заказчиков, урегулирование претензий, управление работами, не соответствующими установленным требованиям, корректирующие и предупреждающие действия, внутренние проверки.

Вторая группа правил регулирует требования к объектам и методам испытаний и калибровки, к оборудованию, метрологической прослеживаемости, отбору образцов. Особенность оценки этих требований в лабораториях, аккредитующихся на право исследования воды, связаны с тем, что измерения ее состава и свойств являются косвенными. Поэтому большая часть аналитических методов (за исключением гравиметрического, титриметрического и др.) предполагает построение градуировочной характеристики [17] – функциональной зависимости аналитического сигнала от содержания искомого компонента в пробе (аналите) для перевода результатов прямых измерений сигнала (оптической плотности, высот или площадей хроматографических пиков и т.п.) в значение концентрации определяемого компонента.

Оценка соответствия метрологического обеспечения единства измерений установленным требованиям осуществляется государственными метрологическими центрами, органами государственного метрологического надзора и метрологическими службами федеральных органов исполнительной власти. В частности, в 2010 г. органы государственного метрологического надзора в России проверили 1332 субъектах хозяйственной деятельности, осуществляющих водо- и тепло-снабжение. Нарушения обязательных требований в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений были выявлены на 32% предприятий. Из 3633 методов измерений были признаны несоответствующими обязательным требованиям 385, в том числе не аттестованных оказалось 237. Из 4804 стандартных образцов 60 исчерпали срок годности. Из 97660 единиц средств измерений не соответствовали обязательным требованиям 12489, в том числе 32 – не утвержденного типа и 35 – неисправных. Было запрещено к применению 12489 средств измерения, вынесено 654 постановления о наложении административного штрафа по ч. 3. ст. 19.19 КоАП РФ на общую сумму 2067.8 тыс. руб. Фактический же ущерб, причиненный ошибками водно-экологического контроля из-за неудовлетворительных результатов измерений, конечно, намного выше.

КВАЛИМЕТРИЯ ВОДЫ – ТРЕБОВАНИЕ УСТОЙЧИВОГО ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Глобализация торговых отношений и создание таможенных союзов создают предпосылки для формирования единого рынка воды и водоемкой продукции [21]. Страны, которые хотели бы выйти на этот рынок, нуждаются в получении достоверных результатов измерений, сопоставимых в пространстве и времени. Поскольку от субъективных моментов в измерениях нельзя избавиться в принципе [3], важно единство действий аналитических лабораторий стран мира, например – путем их присоединения к Кодексу добросовестной практики на базе стандартов серии ИСО 5725, а также “Соглашения о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов калибровки и измерений” [54]. Это позволяет надеяться на реализацию для воды принципа “раз испытано – принято повсюду”. Как было отмечено в Приказе Госкомэкологии России [38], измерения, исследования – “процесс, способствующий принятию экологически ориентированного управленческого решения о реализации намечаемой хозяйственной и иной деятельности посредством определения возможных неблагоприятных воздействий”. Переход к рынку воды в условиях, когда

служба международной регистрации веществ (Chemical Abstracts Service [61]) фиксирует катастрофическое нарастание числа трудно определяемых химических соединений, легко аккумулирующихся в водных объектах, повышает значимость точности водно-экологической информации для бизнеса и власти. Между тем действующая система гидромониторинга допускает погрешность измерений, соразмерную с абсолютным значением контролируемого показателя (раздел 1), что создает сложности при оценке важнейших показателей точности (правильности, повторяемости, воспроизводимости) и неприемлемые риски ошибочных водохозяйственных решений.

Шагом к повышению достоверности результатов анализа было бы экологически и экономически сбалансированное планирование необходимого объема измерений в зависимости от величины допустимой межлабораторной разности средних результатов. Другим шагом в этом направлении может быть ограничение доверительных интервалов внутри- и межлабораторной дисперсии, прежде всего при малом числе измерений. Кроме того, точность результатов можно повысить, отказавшись от ряда приближений, принятых [18], таких как предположение об одинаковом метрологическом обеспечении разных лабораторий (ИСО 5725-2), о нормальном распределении результатов измерения и т.д. Необходимо также повышение качества рекомендаций о практическом использовании стандартов 5725. В частности, примеры использования контрольных карт Шухарта (ККШ) в ИСО 5725-6 явно неудовлетворительны. Так, в п. 6.2.2.3 этого документа приводится пример проверки стабильности с применением ККШ, который “свидетельствует, что результаты измерений не являются стабильными”. При этом нигде в стандартах ИСО 5725 не указано о том, что в этой ситуации следует делать, так что анализ стабильности оказывается бессмысленным. Неудовлетворительны и другие примеры в ИСО 5725-6, например третий, где приведена карта “скользящих размахов”, благодаря переводчикам превратившаяся в ГОСТ Р ИСО 5725-6 в карту “текущих расхождений”. Предложенная в рассматриваемом примере схема использования карты кумулятивных сумм описана так, что понять что-либо из текста не представляется возможным. Следует рекомендовать для контроля стабильности результатов измерений также использовать стандарты ГОСТ Р 50779.42 (ИСО 8258-99) “Статистические методы. Контрольные карты Шухарта”, ГОСТ Р 50779.45-2002 “Статистические методы. Контрольные карты кумулятивных сумм. Основные положения”, где

изложены вопросы применения и интерпретации контрольных карт.

Как указано в [1], хотя “статистика и метрология – давние друзья, но текущая ситуация создает все условия, чтобы развести их как можно дальше друг от друга” (что справедливо особенно в части разночтений при определении важнейших терминов, таких как “истинное значение величины”, “воспроизводимость” или “стабильность”). Чтобы этого не допустить при водно-экологическом контроле, необходимо использование методов квалиметрии, позволяющих при оценке количественных показателей качества проверять правдивость гипотезы об их соответствии установленным требованиям [56]. Именно квалиметрия с ее методами оценки соответствия (пригодности) позволит оценивать характеристики погрешности измерения контролируемых показателей воды так, чтобы они не выходили за установленные пределы с заданной вероятностью.

Существует тщательно разработанная математическая теория измерений [39]. Она использует трудный математический аппарат, но это не означает, что ее нельзя принять в квалиметрии воды с целью устранить очевидный нонсенс – несовпадение метрологического обеспечения водно-экологического контроля с современной теорией измерений.

Практическая цель квалиметрии воды – устойчивое водопользование, позволяющее:

- регламентировать погрешность (неопределенность) результатов измерений показателей качества питьевых, природных, сточных и других вод на уровне, обеспечивающем заданную надежность оценки соответствия;

- устанавливать показатели точности и ошибки выборки результатов с учетом требований стандартов ИСО 5725 и GLP (Good Laboratory Practice), руководств по описанию неопределенности измерений [51, 52] и рекомендаций [42];

- гарантировать правильный учет точности методов и результатов измерений при рассмотрении водных споров в арбитражных судах.

Для развития квалиметрии воды целесообразно объединение усилий ведущих организаций, работающих в области водных измерений – Федерального центра анализа и оценки техногенного воздействия (Москва), Гидрохимического института (Ростов), государственных научных метрологических институтов, “РОСА” (Москва), Центра исследования и контроля воды (Санкт-Петербург) и др. Что касается рекомендации водопользователям в существующей несбалансированной системе измерительного водно-экологического контроля, то им можно рекомендовать почаще

делать повторные измерения. Потому что по мере накопления массива данных под усреднение подпадает все большее число влияющих факторов, результаты измерений становятся более правильными, а дисперсия уточняется, приближаясь к дисперсии генеральной совокупности. Одновременно увеличиваются также пределы управляемости, и возникает перспектива сотрудничества водопользователей и органов управления на основе принципа: “тех, кому верят, проверяют те, кому доверяют”.

ВЫВОДЫ

Важнейшими, нередко соразмерными с контролируруемыми показателями, источниками ошибочных результатов лабораторных исследований воды являются случайная составляющая погрешности измерений и нерепрезентативность исследуемой выборки.

Повышение точности измерений требует использования положений стандартов, прежде всего ГОСТ Р ИСО 5725-2002, однако при условии учета допущенных в этом документе нарушений некоторых рассмотренных в работе предпосылок.

Показано, что пользователям (заказчикам), заинтересованным в получении достоверных результатов измерений (испытаний, исследований) необходимо убедиться в эффективности лаборатории; для этого — рассмотреть ее аттестат об аккредитации и установить, что заказанные для исследования показатели входят в область аккредитации. Кроме того, необходимо убедиться, что лаборатория оснащена необходимыми средствами измерений и стандартными образцами, допущенными для применения, а также участвует в межлабораторных сравнительных испытаниях.

В связи с формированием рынка водных услуг и водоемкой продукции предложено развитие квалиметрии воды — направления научных и прикладных исследований, позволяющих оценивать характеристики погрешности измерения контролируемых показателей так, чтобы они не выходили за установленные пределы с заданной вероятностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер Ю.П., Шнер В.Л. Умеем ли мы измерять? Ч. 4. М.: МОО. 2007. № 2. С. 30–36.
2. Александровская Л.Н., Круглов В.И., Кузнецов А.Г. и др. Теоретические основы испытаний и экспериментальная обработка сложных технических систем. М.: Логос, 2003.
3. Бор Н. Дискуссии с Эйнштейном о проблемах теории познания в атомной физике // Нильс Бор.

Атомная физика и человеческое познание. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 51–94.

4. ГОСТ 8.142-75 “Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный первичный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерений массового расхода жидкости в диапазоне от 1×10 в ст. минус 3 до 2×10 в ст. 3 кг/с”.
5. ГОСТ 8.315-97 “ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения”.
6. ГОСТ 8.531-2002 “ГСИ. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности”.
7. ГОСТ 8.532-2002 “ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ”.
8. ГОСТ 8.556-91 “ГСИ. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке”.
9. ГОСТ 27384-2002 “Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств”.
10. ГОСТ Р 8.000-2000 “Государственная система обеспечения единства измерений. Основные положения”.
11. ГОСТ Р 8.563-2009 “Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений”.
12. ГОСТ Р 8.613-2005 “ГСИ. Методики количественного химического анализа проб вод. Общие требования к разработке”.
13. ГОСТ Р 50779.10-2000 (ИСО 3534-1-93) “Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения”.
14. ГОСТ Р 51000.4-2008 “Общие требования к аккредитации испытательных лабораторий”.
15. ГОСТ Р 51212-98 “Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртуты беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией”.
16. ГОСТ Р 51232-98 “Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества”.
17. ГОСТ Р 52361-2005 “Контроль объекта аналитический. Термины и определения”.
18. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 “Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений”. Ч. 1–6.
19. ГОСТ Р ИСО. Сер. 9000—2008 “Системы менеджмента качества”: 9000 “Основные положения и словарь”, 9001 “Требования”, 9004 “Рекомендации по улучшению деятельности”.
20. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 “Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий”.
21. Данилов-Данильян В.И. Вода — стратегический фактор развития экономики России // Вестн. РАН. 2007. Т. 77. № 2. С. 108–114.

22. ИСО/МЭК 43-1: 1996. "Проверка на качество проведения испытаний посредством межлабораторных сличений". Ч. 1.
23. *Кадис Р.Л.* Метрологический и статистический смысл понятия "точность" в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенность измерений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 2. С. 53–60.
24. *Калмановский В.И.* Метрологи измерять умеют // Методы оценки соответствия. 2007. № 2. С. 37–40.
25. *Карташева А.В.* Опыт ЗАО "РОСА" в проведении МСИ // Методы оценки соответствия. № 7. 2008. С. 25–29.
26. МИ 1317-2004 "ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров".
27. МИ 1967-89 "ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений. Общие положения".
28. МИ 1992-98 "ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения".
29. МИ 2427-97 "Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях".
30. МИ 2838-2003 "ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации".
31. МИ 3174-2009 "ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Установление прослеживаемости аттестованных значений".
32. МИ 3238-2009 "Государственная система обеспечения единства измерений. Обобщенная государственная поверочная схема для средств измерений (аналитических приборов) содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах".
33. МИ 3257-2009 "ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Методика взаимного сличения".
34. МИ 3269-2010 "ГСИ. Построение, изложение, оформление и содержание документов на методики (методы) измерений".
35. ПНД Ф 14.1:2:3.123-97 "Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПК полн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М.: Мин-во охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, 1997.
36. *Монтгомери Д.* Планирование эксперимента и анализ данных. Л.: Судостроение, 1980.
37. Порядок проверки компетентности организаций, претендующих на признание в качестве координаторов проведения межлабораторных сличений. М.: Ростехрегулирование, 2005.
38. Приказ № 372 от 16.05.2000 г. Госкомэкологии России "Об утверждении положения об оценке воздействия намечаемой деятельности на окружающую среду".
39. *Пфанцгаль И.* Теория измерений. М.: Мир, 1976.
40. Р 50.2.031-2003 "ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности".
41. Р 50.2.058-2007 "ГСИ. Оценивание неопределенности аттестованных значений стандартных образцов".
42. Р 50.2.060-2006 "Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений (ISO/TS 21748)".
43. *Радев Х.К.* О подходах к измерению и его точности // Матер. Междунар. науч.-техн. семина. "Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений". СПб., 2012. С. 14–27.
44. Рекомендации по стандартизации Р 50.1.060 "Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений".
45. РМГ 29-99 "ГСИ. Метрология. Основные термины и определения" (с Изменениями № 1, 2).
46. РМГ 43-2001 "ГСИ. Применение "Руководства по выражению неопределенности измерений".
45. РМГ 53-2002 "ГСИ. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений".
46. РМГ 55-2002 "ГСИ. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения".
47. РМГ 56-2002 "ГСИ. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения".
48. РМГ 60-2003. "ГСО. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке".
49. РМГ 29-99 "ГСИ. Метрология. Основные термины и определения" (с Изменениями № 1, 2).
50. РМГ 43-2001 "ГСИ. Применение "Руководства по выражению неопределенности измерений".
51. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях". СПб.: ВНИИМ, 2002.
52. Руководство по выражению неопределенности измерения // Перевод с англ. под ред. Слаева В.А. СПб.: ВНИИМ, 1999. 134 с.
53. СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества".
54. Соглашение о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологиче-

- скими институтами. Подписано руководителями национальных метрологических институтов государств-членов Метрической конвенции под эгидой МКМВ и МБМВ. Париж: МКМБ, 1999.
55. *Тарбеев Ю.В., Слаев В.А., Чуновкина А.Г.* Проблемы применения в России международного Руководства по выражению неопределенности измерения // Измерительная техника. 1997. № 1. С. 69–72.
56. *Фомин В.Н.* Квалиметрия. Управление качеством. Сертификация. М.: Ось-89, 2008. 384 с.
57. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник // М.: Протектор, 2000.
58. *Чуновкина А.Г., Слаев В.А.* Перспективы внедрения “Руководства по выражению неопределенности измерения” в России // Измерительная техника. 2003. № 9. С. 20–22.
59. *Шеффе Г.* Дисперсионный анализ. М.: Наука, 1980.
60. *Alan Squirrell.* Linking metrology and standardization with laboratory accreditation // ISO Focus. October 2006. P. 26–30.
61. <http://www.cas.org>
62. <http://www.fond-metrology.ru/default.aspx>
63. ISO/TS 21748:2004 “Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation”.