

Оценка качества гидрохимической информации с учетом метрологических требований

Р. А. Белоусов¹, А. А. Назарова, к. х. н.¹, О. М. Розенталь, д. т. н.²

УДК 543.3+543.08

Проанализировано влияние точности 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 о соответствии / несоответствии воды метрологическим требованиям достигает 20–50% в диапазоне от 0,9–1,2 ПДК до 0,6–3,3 ПДК при нормах погрешности измерений, характерных для распространенных загрязняющих веществ. Сделан вывод о необходимости оптимального выбора методик и средств измерений опасных веществ, гарантирующего допустимый риск ложных заключений.

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

Введение

Масштабность водного фонда России на протяжении многих десятилетий создавала иллюзию его неиссякаемости и возобновляемости. В действительности же этот огромный природный ресурс исчерпывается, причем происходит это намного быстрее, чем предполагалось. И в ближайшие десятилетия последствия этого могут быть катастрофическими. Иными словами, 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]. В этой связи в настоящее время актуализируется потребность в информации о качестве вод и динамике его изменения. Соответственно, для снижения риска ошибочных управленческих решений, необходимо применять более сложные методы, чем используемые в России в настоящее время [2]. В частности, необходима безошибочная

оценка соответствия/несоответствия содержания загрязняющих веществ установленной предельно допустимой концентрации (ПДК), что требует корректного учета погрешности результатов измерений.

Точность измерений

Аттестованными методиками измерений предусмотрено 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_H [4–6] в заданном диапазоне концентраций C загрязняющего воду вещества.

Анализ показывает, что нормы относительной погрешности $\delta_H = \Delta_H / C$ при $C \approx \text{ПДК}$ для распространенных в природной и питьевой воде веществ увеличиваются при снижении ПДК, преимущественно в диапазоне 20–80% и увеличиваются при снижении ПДК (рис. 1).

Полученная зависимость легко объяснима: чем токсичнее вещество, тем меньше ПДК (ОДУ) и тем более чувствительный метод должен быть использован.

¹ ФГБУ «Гидрохимический институт», r.belousov@gidrohim.com.

² Институт водных проблем РАН.

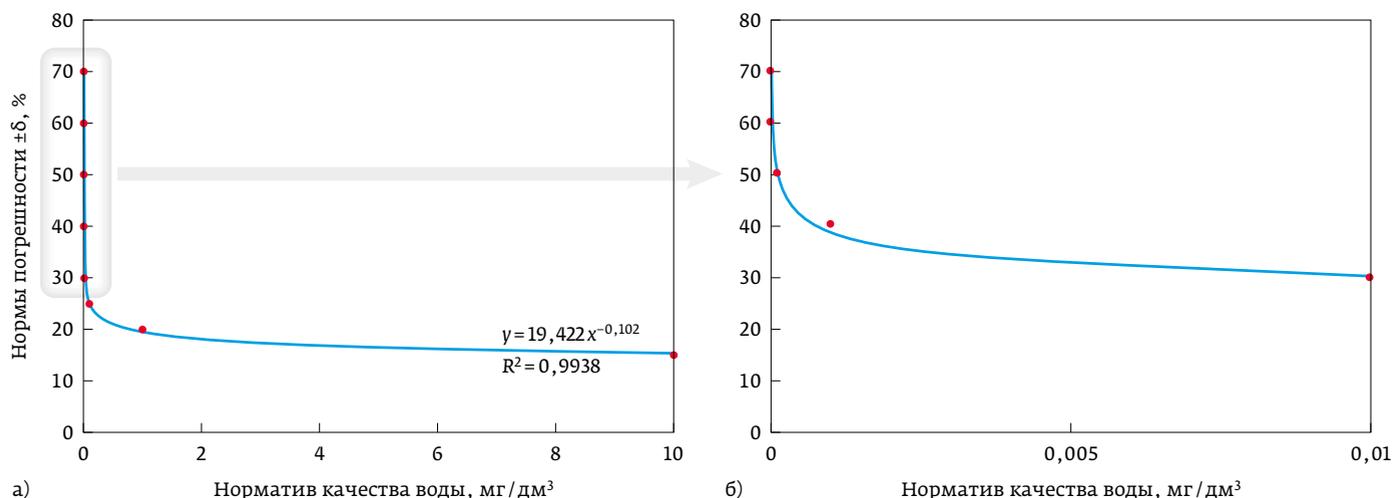


Рис. 1. Зависимость нормы погрешности от норматива качества воды (а). Увеличенная часть рис. 1а (б)

Это приводит к многостадийной пробоподготовке и, следовательно, к высокой погрешности (неопределенности) метода. Так, например, в питьевой воде ОДУ γ -ГХЦГ составляет 4 мкг/дм³ [7], процедура анализа представляет собой сложный многостадийный процесс [8], что повышает погрешность измерения. Погрешность измерения этого вещества по аттестованной методике $\delta = 30\%$ [8], а норма погрешности $\delta_n = 50\%$ [4] при принятой здесь и далее доверительной вероятности $P = 0,95$. Следовательно, если измеренная концентрация $C_0 = 0,0005$ мг/дм³, то истинная концентрация γ -ГХЦГ находится в пределах 0,00035–0,00065 мг/дм³ – величин, разность между которыми составляет 60% C_0 .

С другой стороны, даже для хрома (ПДК которого в питьевой воде значительно выше – 0,05 мг/дм³ [7]), указанная разность будет составлять 24% от измеренной концентрации. Погрешность измерения по аттестованной методике в диапазоне 20–150 мкг/дм³ путем фотометрического измерения составляет 6 мкг/дм³ [9]. Таким образом, при измеренной концентрации 0,05 мг/дм³, истинная концентрация находится в пределах 0,044–0,056 мг/дм³, чем и определяется величина вышеприведенной разности.

Описанные примеры показывают, насколько важен учет погрешности при формулировании выводов о пригодности воды установленным требованиям. Проиллюстрировать зависимость значений нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК можно при помощи рис. 2 и 3. Как видно, распределения характеризуются хорошо выраженной одномодальностью, причем, для 95% веществ ПДК в питьевой воде заданы в пределах 0,001–10 мг/дм³

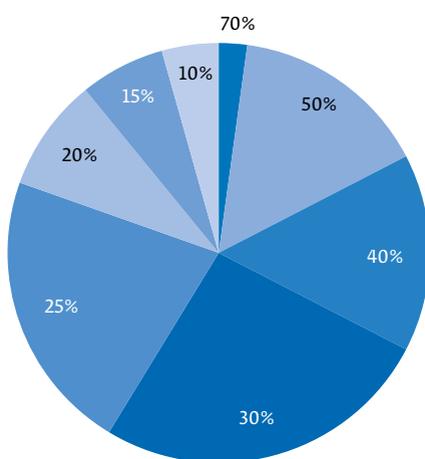


Рис. 2. Распределение значений нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК загрязняющих веществ в питьевой воде. Нормы погрешности указаны в виде цифровой подписи на диаграмме, весь круг соответствует 100% контролируемых показателей

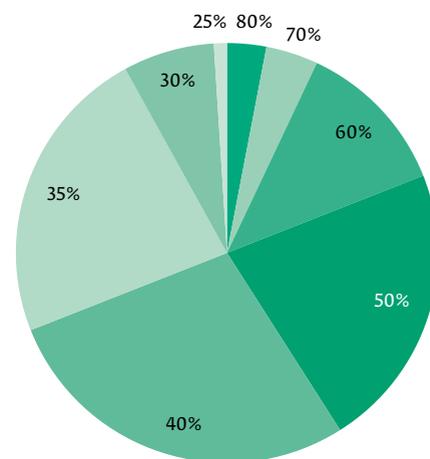


Рис. 3. Распределение значений нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК загрязняющих веществ в природной воде. Нормы погрешности указаны в виде цифровой подписи на диаграмме, весь круг соответствует 100% контролируемых показателей

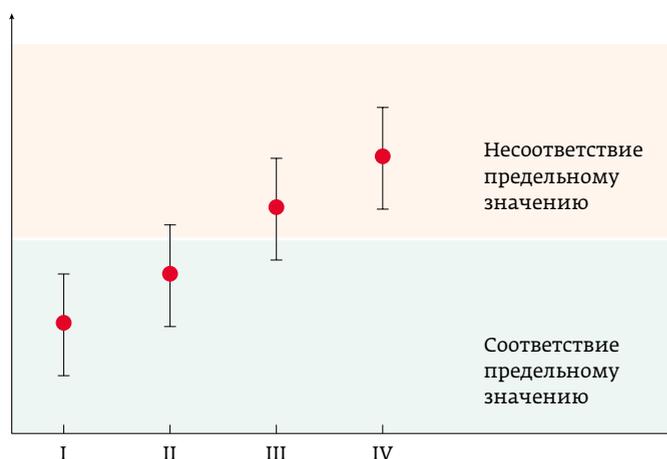


Рис. 4. Варианты результатов испытаний по сравнению с ПДК

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 $0,3$ ПДК, а природной – $0,4$ ПДК.

Вероятность ошибочных выводов о качестве вод

Сегодня распространена практика принятия решения о качестве воды без учета погрешности/неопределенности метода измерения. То есть, если измеренная концентрация меньше, либо равна ПДК ($C \leq \text{ПДК}$), то вода пригодна для использования, если больше ($C > \text{ПДК}$), то – нет [4]. При этом, в документах на методики контроля качества вод результаты измерений указывают в виде: $C \pm \Delta$, P [8, 10]. Если мы обратимся к мировому опыту, то, согласно [11] у нас могут возникнуть четыре варианта развития событий (рис. 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 (измеренная концентрация не больше ПДК, а истинная – больше) существуют при любых значениях C , однако, в ситуациях I и IV они незначительны. Так, например, в ситуации I: $\beta \leq (1-P)/2 = 0,025$, поскольку $P = 0,95$. Очевидно, что малые значения β характерны либо для методик с низкой погрешностью, либо в ситуации, когда измеренная концентрация контролируемого параметра намного меньше ПДК (см. табл. 1 [12]).

Пример 1. Концентрация железа в питьевой воде, измеренная по методике [10], составляет $0,15$ мг/дм³.

Таблица 1. Максимальные значения результатов измерений, для которых $\beta \leq 2,5\%$ при указанных значениях приписанной характеристики погрешности

| $\pm \delta, \%$ | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| d , доли ПДК | 0,91 | 0,83 | 0,77 | 0,71 | 0,67 | 0,63 | 0,59 |

ПДК железа, согласно [7] равна $0,3$ мг/дм³. Следовательно, делается вывод о соответствии воды установленным требованиям по данному показателю. Насколько достоверно это заключение?

Решение: Сначала рассчитываем концентрацию железа в долях ПДК:

$$C/\text{ПДК} = \frac{0,15 \text{ мг/дм}^3}{3 \text{ мг/дм}^3} = 0,5.$$

В диапазоне концентраций $0,04-0,25$ мг/дм³ $\delta = 20\%$ [10]. Следовательно, результат измерений не превышает максимального по табл. 1, то есть $\beta \leq 2,5\%$.

Заключение: вывод достоверен, вероятность ошибки минимальна.

При варианте II мы также приходим к выводу о соответствии, но с повышенным значением величины β , равной при принятом здесь и далее предположении о нормальном распределении концентрации $1 - F\left(\frac{\text{ПДК} - C}{\sigma}\right)$, где $F(x)$ – 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. Какова будет вероятность ошибочного вывода о соответствии концентрации никеля в природной воде (рыбохозяйственного значения) установленным требованиям, если его измеренная концентрация $C = 0,009$ мг/дм³? Измерения проводили методом ААС с электротермической атомизацией.

Решение:

- Согласно [13] ПДК никеля в природной воде равна $0,01$ мг/дм³.
- Рассчитываем концентрацию никеля в долях ПДК:

$$\frac{C}{\text{ПДК}} = \frac{0,009 \text{ мг/дм}^3}{0,01 \text{ мг/дм}^3} = 0,9.$$

- В соответствии с [10] $\delta = 30\%$ в диапазоне концентраций от $0,001$ до $0,05$ мг/дм³.
- Согласно табл. 2 получаем $\beta = 23\%$.

Таблица 2. Вероятность ошибочного вывода (β , %)

| С/ПДК | Границы погрешности $\pm\delta$, при $P=0,95$ | | | | | | | |
|-------|--|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| | β , % | | | | | | | |
| 0,5 | | | | | | | <2,5 | <2,5 |
| 0,6 | | | | | <2,5 | <2,5 | 3 | 5 |
| 0,65 | | | <2,5 | <2,5 | | 4 | 6 | 9 |
| 0,7 | | <2,5 | | | 5 | 8 | 12 | 15 |
| 0,75 | <2,5 | | | 5 | 9 | 13 | 17 | 21 |
| 0,8 | | | 5 | 11 | 16 | 21 | 24 | 27 |
| 0,85 | | 4 | 12 | 19 | 24 | 28 | 31 | 33 |
| 0,9 | | 13 | 23 | 29 | 32 | 36 | 38 | 39 |
| 0,95 | 15 | 30 | 36 | 40 | 42 | 43 | 44 | 45 |

Заключение: вероятность ложного признания воды соответствующей установленным требованиям по содержанию никеля составляет 23%.

В ситуации III делают заключение о несоответствии, поскольку $C > \text{ПДК}$. Однако, если мы проанализируем табл. 1 в [6], то придем к выводу, что величина α увеличивается практически до 50% – значение, 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 никеля в природной воде (рыбохозяйственного значения) установленным требованиям, если его измеренная концентрация $C = 0,0104 \text{ мг/дм}^3$.

Решение:

$$d = \frac{0,0104 \text{ мг/дм}^3}{0,01 \text{ мг/дм}^3} = 1,04,$$

поэтому, согласно [6], при ранее приведенной погрешности измерений: $\alpha = 40\%$.

Заключение: вероятность ошибки при заключении о несоответствии концентрации никеля в природной воде установленным требованиям составляет 40%.

В ситуации IV вероятность ложного признания несоответствия не превышает $(1-P)/2 = 2,5\%$. Это характерно либо при малой погрешности измерений, что свойственно малоопасным загрязняющим веществам, либо при концентрации опасных веществ, сильно превышающей ПДК (табл. 3 [15]), тогда как на практике важны случаи близости этой величины к ПДК.

Пример 4. В результате измерений установлено, что концентрация никеля в природной воде

Таблица 3. 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 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| d , доли ПДК | 1,11 | 1,25 | 1,43 | 1,67 | 2,00 | 1,50 | 3,33 |

(рыбохозяйственного значения) равна $C = 0,02 \text{ мг/дм}^3$. Так как это значение выше ПДК, то делается вывод о несоответствии. Какова вероятность ошибки?

Решение:

$$d = \frac{0,02 \text{ мг/дм}^3}{0,01 \text{ мг/дм}^3} = 2,$$

что, согласно табл. 4, больше минимального значения при $\delta = 30\%$. Поэтому $\alpha \leq 2,5\%$, и решение надежно.

Заключение: вывод достоверен, вероятность ошибки минимальна.

Достоверные и сомнительные области при оценке результатов измерений

Достоверные и сомнительные области при оценке результатов измерений условно можно определить как:

- достоверная область – значения результатов измерений с учетом погрешности/неопределенности метода находятся далеко от значения ПДК;
- сомнительная область – значения результатов измерений находятся близко к ПДК и учет влияния погрешности/неопределенности метода может повлиять на вывод о соответствии/несоответствии воды по контролируемому показателю.

Соответственно, в рассмотренных выше случаях, значения I и IV, находятся в достоверной области оценки результатов измерений, а II и III – в сомнительной. Нижняя граница, разделяющая область возможных значений концентрации на подобластях 1 и 2, где реализуются ситуации I и II, будет равна: $d = 1(1 + 0,01\delta)$. Это значит, что верхняя граница, разделяющая подобласти 3 и 4, где реализуются ситуации III и IV, находится из условия $d = 1(1 - 0,01\delta)$. Граничная концентрация, разделяющая достоверную и сомнительные области при оценке результатов измерений находится в пределах: $d = 1(1 + 0,01\delta)$, что видно из рис. 5 [12], построенного для случая $P = 0,95$. Здесь ширина подобластей 2 и 3 по-разному

Таблица 4. Границы подобластей концентраций бария и соответствующие вероятности ошибок β (подобласти 1 и 2) и α (подобласти 3 и 4)

| Подобласть | Диапазон значений, мг/дм ³ | Вероятности ошибок, % |
|------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,51–0,608 | ≤2,5 |
| 2 | 0,608–0,7 | 2,5–50 |
| 3 | 0,7–0,82 | 50–2,5 |
| 4 | 0,82–50 | ≤2,5 |

увеличивается с ростом приписанной характеристики относительной погрешности: при $\pm\delta = \pm 5\%$ первая 2 ограничена значениями (0,95–1) ПДК, а вторая – (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 пределах которых выводы о качестве вод попадают в достоверную область оценки результатов, для бария в питьевой воде, если измерения проводились методом ААС с электротермической атомизацией.

Решение: ПДК бария в питьевой воде – 0,7 мг/дм³ [7], $\pm\delta_n = \pm 30\%$ [4], а δ , установленная методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [10] – 15%. Поэтому границы, разделяющие подобласти 1 и 2, а также 3 и 4 нетрудно найти

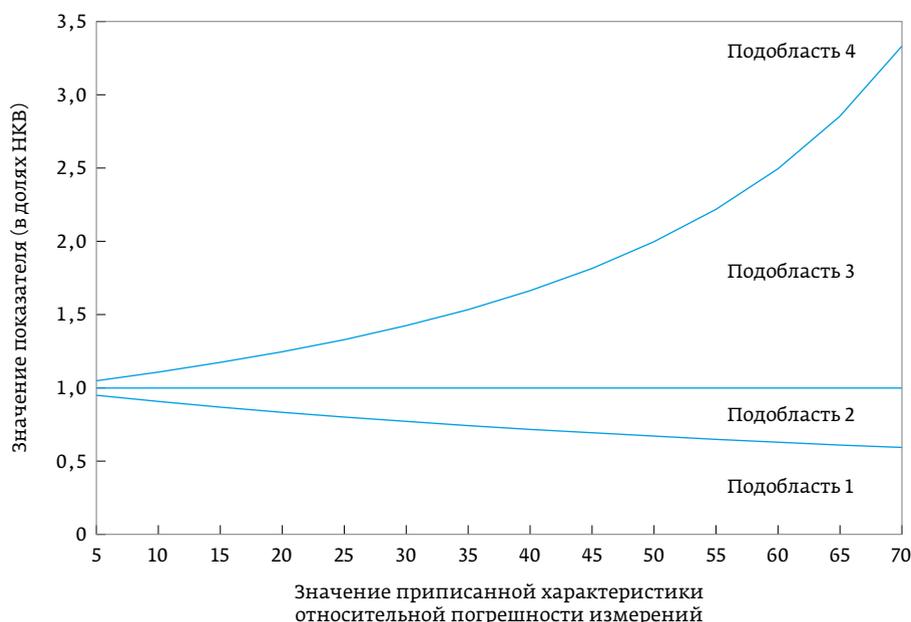


Рис. 5. Разделение области возможных значений концентрации подконтрольного вещества на подобласти в зависимости от приписанной характеристики относительной погрешности измерений, %

из уравнений $C = \text{ПДК} / (1 \pm 0,15)$. Результат приведен в табл. 4. Видно, что искомые границы лежат на уровне 0,608 и 0,82 мг/дм³.

Заключение: измерениям можно доверять только при условии, что концентрация вещества лежит в областях меньше 0,87 ПДК или больше 1,17 ПДК.

Анализ полученных результатов показывает, что достоверные выводы о соответствии/несоответствии получаются при соблюдении двух условий:

- при значительном отличии измеренного значения от ПДК;
- при малых погрешностях/неопределенностях методики измерения.

Как видно из рис. 5 [12], при работе с опасными веществами, для которых $\delta = 70\%$, 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 находятся в сомнительной области и ненадежны. Как следствие, имеется высокий риск неправильных выводов при оценке качества воды, а значит и ошибочных управленческих решений. Все это влечет экологический и экономический ущерб. Чтобы минимизировать риск и удерживать его на уровне, «который в данной ситуации считают приемлемым при существующих общественных ценностях» [14], нужно установление максимально допустимых норм погрешности измерений, приемлемых для условий конкретных водных систем и реально достижимого уровня точности измерений. Это позволит обоснованно осуществлять выбор средств и методик измерений.

Выводы

В районе ПДК имеется область, где высока вероятность ошибочного вывода о соответствии/несоответствии воды установленным требованиям. Эта вероятность увеличивается с ростом погрешности измерений, которая, в свою очередь, зависит от ПДК – чем меньше ПДК, тем выше погрешность. Для наиболее опасных веществ погрешность доходит до $\pm 70\%$.

Диапазон значений сомнительной области увеличивается при возрастании приписанной характеристики погрешности δ

так, что при доверительной вероятности $P=0,95$ и $\delta=10\%$ она находится в диапазоне от 0,9ПДК до 1,2ПДК, а при $\delta=70\%$ – в диапазоне от 0,6ПДК до 3,3ПДК, что явно неприемлемо, например, при расчете суммы платы за водопользование.

В основу построения метрологического сопровождения водопользования в системе экологического регулирования должны быть положены принципы достоверности и надежности, когда применяемые методики и средства измерения обеспечивают показатели точности измерений, гарантирующие допустимый уровень риска при формулировании выводов о соответствии.

Литература

1. Данилов-Данильян В.И., Хранович И.Л. Гарантированное водопользование в рыночных условиях. *Водные ресурсы*. 2009;36(2):228–239.
2. Никаноров А.М. *Научные основы мониторинга качества вод*. Гидрометеиздат, С.Пб: 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. Белоусов Р.А., Назарова А.А., Розенталь О.М. Риск оценки соответствия качества воды установленным требованиям. *АНАЛИТИКА*. 2023; 13(2):126–130.
7. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.
8. ГОСТ 31858-2012. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
9. РД 52.24.522-2009. Массовая концентрация хрома общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.
10. ГОСТ 31870-2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
11. Информационный листок EURACHEM/CITAC: Применение информации о неопределенности измерения при оценке соответствия. Доступно на www.eurachem.org.
12. ГОСТ Р 57554-2017. Охрана природы. Гидросфера. Учет показателей точности измерений контролируемых показателей при оценке соответствия качества воды установленным требованиям.
13. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрирован 13.01.2017 № 45203).
14. ГОСТ Р 51898-2002. Аспекты безопасности. Правила включения в стандарты.

Статья поступила в редакцию 03.05.2023

Принята к публикации 13.06.2023

XXVIII МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ВЫСТАВКА

СУРГУТ. НЕФТЬ И ГАЗ 2023

XXVIII INTERNATIONAL SPECIALIZED TECHNOLOGICAL EXHIBITION

SURGUT. OIL & GAS 2023

2023
27-29 СЕНТЯБРЯ

+7 (3462) 94-34-54
sales@yugcont.ru
sngexpo.ru

г. Сургут,
СОК «Энергетик»
ул. Энергетиков, 47