

УДК 502.08;504.06

## ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ В ПРАКТИКЕ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ВОДЫ<sup>1</sup>

© 2023 г. В. И. Данилов-Данильян<sup>а</sup>, Е. Г. Ларина<sup>а</sup>, \* , О. М. Розенталь<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт водных проблем РАН, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: ek184@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Известно, что погрешность конечного результата измерения может увеличиваться на каждом этапе лабораторной процедуры, а также вследствие выборочного характера частных измерений. Преодоление этих трудностей требует четкого взаимодействия гидрологов и химиков-аналитиков с целью получения достоверной информации о составе и свойствах природных вод в условиях их крайней нестабильности. В статье фиксируется внимание на деталях, существенных как для заказчика-гидролога, так и исполнителя – химика-аналитика. Показаны различные варианты заключений о соответствии/несоответствии качества вод установленным требованиям. Рассчитана стоимость достоверных измерений, и предложены варианты оптимизации затрат предприятия за сброс. Даны рекомендации заказчикам исследований по выбору компетентной аналитической лаборатории.

*Ключевые слова:* оценка соответствия, контроль качества вод, предельно допустимая концентрация, точность результатов измерения, погрешность измерений, платность водопользования, доверительная вероятность, теорема Байеса.

DOI: 10.31857/S0321059623010066, EDN: EDXLHN

### ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии водопользования безопасны и эффективны только при условии удержания контролируемых показателей состава и свойств воды в установленных пределах, гарантией чего является безошибочная оценка соответствия (“conformity assessment” [19]). Поэтому точная водно-экологическая информация становится все более значимой для бизнеса и органов государственного управления. В частности, контроль качества воды необходим для выбора систем водоочистки, оценки выполнения гигиенических и гидробиологических требований, выполнения требований технологических инструкций, стандартов и нормативно-правовых актов. Решение любой из этих задач затрудняется вследствие многообразия и непостоянства анализируемых показателей, необходимости их оценивания в сложной водной матрице, нестабильности и неоднородности отбираемых для анализа проб и ограниченного порога обнаружения многих веществ. Трудности связаны также с отсутствием единых подходов химиков-аналитиков и гидрологов к постановке и решению водно-экологических задач, с недооценкой значимости точных

результатов измерений для принятия водохозяйственных решений, недопониманием технологиями многофакторных характеристик точности измерений, неспособностью корректно поставить измерительные задачи, а также неумением и даже нежеланием участвовать в планировании химико-аналитического эксперимента.

Данная работа подготовлена с целью содействовать полноценному взаимодействию гидрологов и химиков-аналитиков, необходимому для обеспечения достоверной информации о составе и свойствах воды с учетом особенностей получения таких данных – для этого требуются усилия не только лаборатории, но также и лиц, ответственных за водохозяйственные решения. Заказчики измерений (гидрологи, гидротехники, которым адресована статья) обычно плохо представляют себе источники неизбежной погрешности результатов, не обращают на них внимания, не склонны ни к тщательному выбору лаборатории, вызывающей наибольшее доверие, ни к требованиям по постановке измерительной задачи (технического задания (ТЗ)), ни к анализу лабораторных данных. В научных исследованиях все это приводит к уверенности авторов в выводах, которые на самом деле нельзя признать обоснованными, а в практических делах создает одну из суще-

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Государственного задания Института водных проблем РАН (тема FMWZ-2022-0002).

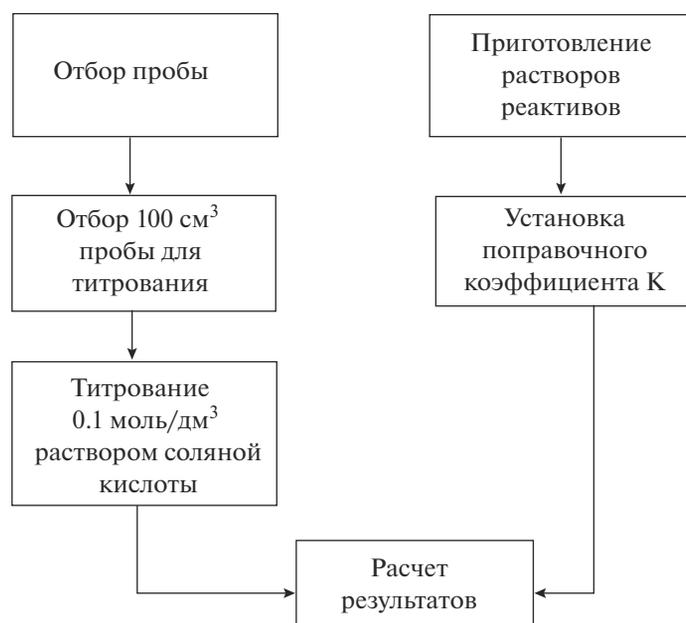


Рис. 1. Методика измерений свободной щелочности в природных водах титриметрическим методом.

ственных причин появления ошибочных водохозяйственных решений и экономических потерь, для снижения которых в статье предложены (в качестве первого шага) некоторые рекомендации для заказчиков измерений.

Уточним основные понятия, необходимые для взаимопонимания между заявителями и химико-аналитической лабораторией:

точность методов и результатов измерения – близость измеренного и истинного значений показателя, обеспечивается прецизионностью методов и правильностью результатов измерений;

оценка соответствия – доказательство того, что заданные требования к качеству воды выполнены/нарушены;

аккредитация аналитической лаборатории – официальное признание того, что лаборатория компетентна в проведении аналитических работ в соответствующей области (так называемые области аккредитации);

оценивание компетентности лаборатории – оценка соответствия лаборатории критериям аккредитации в заявленной области аккредитации;

методика (метод) измерений – совокупность описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

## ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

При лабораторном исследовании качества воды, как правило, используются косвенные анали-

тические методы (за исключением таких, как гравиметрический, титриметрический). Исследуются, например, оптическая плотность, интенсивность аналитического сигнала, характеристики хроматографических пиков и т. п. Далее строятся градуировочные характеристики функциональной зависимости контролируемых показателей от содержания искомого компонента в пробе, что позволяет перевести результаты прямых измерений сигнала в значение искомой характеристики. Нетрудно продемонстрировать измерительную процедуру на примере.

### Пример 1

Измерение свободной щелочности в природной воде методом титрования пробы раствором соляной кислоты выполняется по схеме, показанной на рис. 1.

Процесс измерений здесь включает следующие стадии:

- 1) измерение объема отобранной пробы;
- 2) определение поправочного коэффициента  $K$  для приведения концентрации кислоты точно к  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ ;
- 3) приготовление раствора соляной кислоты концентрации  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ ;
- 4) приготовление раствора натрия углекислого концентрации  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ ;
- 5) титрование пробы со смешанным индикатором до фиолетовой окраски;
- 6) регистрация объема израсходованной кислоты.

**Таблица 1.** Нормы погрешности измерений в зависимости от ПДК загрязняющих воду веществ [2]

Нормы погрешности, $\pm$ , %	ПДК для питьевой воды, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК природных и сточных вод, мг/дм <sup>3</sup>
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
30	0.01–0.1	1–10
20	1–10	100–500
15	>10	500–1000

Выполнение каждой стадии вносит вклад в суммарную погрешность (неопределенность) измерения. Эта величина особенно велика при необходимости оценивать концентрацию в пределах  $<10$  мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1), что характерно для концентрации в природной воде цветных металлов, жидких углеводородов, пестицидов, галогенорганических соединений, полихлорированных бифенилов, хлорфенолов, продуктов фармацевтических производств.

При формировании задания химико-аналитической лаборатории необходимо учитывать и другой, не менее значимый источник погрешности, обусловленный выборочным контролем показателей качества воды, характеризующихся высокой пространственно-временной нестабильностью. Читателю, заинтересованному в более детальном изучении данной проблемы, следует обратиться к большому количеству имеющихся научных публикаций, таких как обзоры [27, 28].

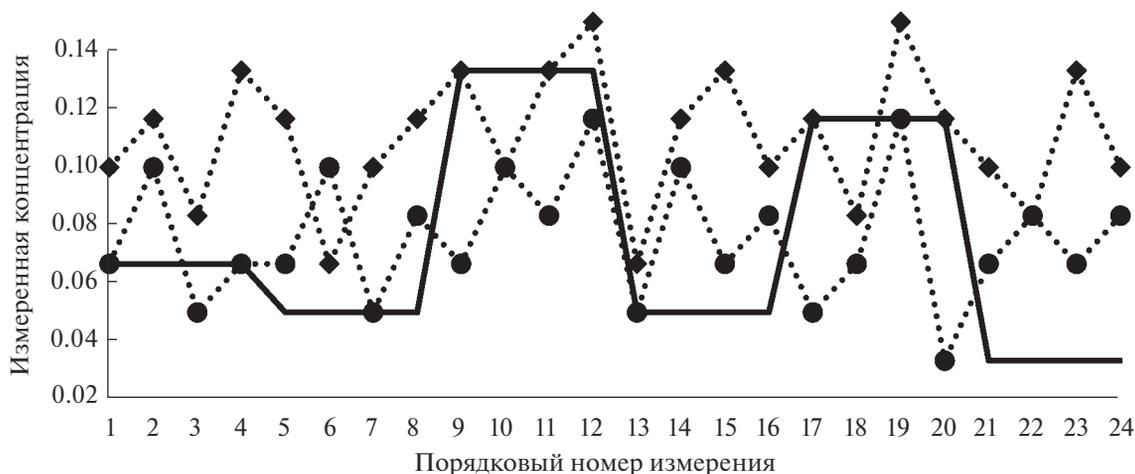
Следующий пример иллюстрирует факты ошибочной оценки качества природных вод.

### Пример 2

На рис. 2 приведены результаты измерений одного из самых распространенных загрязняющих веществ природной воды, полученные на одном и том же гидрохимическом створе (на р. Исети в мае–октябре 2013 г. в 7 км ниже Екатеринбурга) лабораториями Уральского управления Росгидромета и центра испытаний “Акватрия” (аттестат об аккредитации № РОСС RU.0001.03ЭП00).

Первая лаборатория осуществляла исследования один раз в месяц, а вторая чаще – два раза в неделю. При этом данные о составе воды у каждой из лабораторий отсутствовали вплоть до следующего измерения, поэтому водопользователь, обратившийся к одной из лабораторий, должен был ориентироваться на предыдущее измерение, что и отражено на рисунке горизонтальными отрезками кусочно-линейных кривых.

Из рис. 2 видно, что только в четырех случаях, когда забор проб для обеих лабораторий осуществлялся одновременно, результаты Росгидро-



**Рис. 2.** Результаты ежемесячных измерений концентрации железа (мг/дм<sup>3</sup>), полученные по ежемесячным данным гидрохимического поста (сплошная линия) и еженедельных наблюдений ЦСИ “Акватрия”, выполненных в начале каждой рабочей недели (круглый маркер) и в конце недели (прямоугольный маркер).

мета и “Акватрии” практически совпадали. В то же время при ежемесячных измерениях, выполненных лабораторией Росгидромета, часть случаев перехода воды из категории, соответствующей нормативу воды, в категорию несоответствующую и обратно оставались незамеченными. Таково следствие недостаточной репрезентативности данных, которое может показаться заказчику лабораторных исследований неприемлемым. Впрочем, могут быть недостаточными и еженедельные измерения. Во всяком случае, если они выполнялись в начале недели, то средняя концентрация поллютанта составляла  $0.08 \text{ мг/дм}^3$ , а если в конце, то на 40% больше. Возможно, эта разница обусловлена преобладающими сбросами загрязняющих веществ предприятиями выбранного промышленного региона в конце недели, однако для данной работы существенно, что в обоих случаях велик разброс результатов.

С учетом того, что здесь ПДК железа составляет  $0.1 \text{ мг/дм}^3$  [17], из рис. 2 следует:

по данным лаборатории Росгидромета вода соответствует установленному нормативу с вероятностью  $16/24 \approx 0.7$  и не соответствует с вероятностью  $\sim 0.3$ ;

по данным лаборатории “Акватрия”, в начале недели вода является соответствующей с вероятностью  $22/24 \approx 0.9$  и несоответствующей с вероятностью  $\sim 0.1$ ; в конце недели соответствие наблюдается с вероятностью  $8/24 \approx 0.3$ , а несоответствие – с вероятностью  $\sim 0.7$ .

Соотношение последних двух результатов (0.3/0.7) прямо противоположно такому же соотношению по данным Росгидромета (0.7/0.3), что указывает на высокий уровень неопределенности данных [7], вряд ли пригодных для принятия водохозяйственных решений.

Статистически достоверный результат лабораторного эксперимента требует его правильного планирования, обеспечивающего необходимую точность результата при минимальном количестве проведенных опытов. Однако такого планирования в условиях повышенных погрешностей измерений и пространственно-временной нестабильности контролируемых показателей лаборатория выполнить не может без технического задания, предусматривающего минимально допустимый уровень достоверности измерительной информации, необходимый при решении конкретной водохозяйственной задачи.

Отметим, что приводимые в данной статье методические указания полезны при контроле качества не только природных, но и сточных вод. Однако статистические методы, обычно связываемые с моделью черного ящика, для случая природных вод подходят практически безоговорочно, между тем как формирование сточных вод представляет собой, скорее, “серый”, а не чер-

ный, ящик из-за специфики действия технологических факторов. Поэтому в случае сточных вод требуется специально убедиться в корректности применения стандартных статистических методов и при необходимости модифицировать постановку задачи.

#### ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИЧЕСКОГО ЗАДАНИЯ НА ЛАБОРАТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРЕБУЕМОЙ ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ

Не существует жестких стандартов на формирование технического задания для химико-аналитических лабораторий. Однако для успешного использования полученных результатов необходимо обеспечить их достаточную достоверность.

В условиях повышенной изменчивости контролируемых показателей единичные измерения могут адекватно характеризовать разве что лабораторное смещение (оценка которого входит в задачу планирования эксперимента) [9], но никак не качество воды. Выполнение повторных измерений, конечно, снижает риск ошибки, но все же и результаты  $n > 1$  измерений позволяют получить не истинные значения контролируемых показателей, а их оценки. Таковы средняя концентрация исследуемого загрязнителя  $\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$  и

дисперсия  $S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2$ . Если  $n$  не пре-

вышает 20–30, то с вероятностью  $\gamma$  можно доверять только результатам выше верхней (В) и ниже нижней (Н) границы доверительного интервала:  $C_{ВН} = \bar{C} \pm t_{(1+\gamma)/2} \frac{S}{\sqrt{n}}$  ( $t(n-1)$  – распределение

Стьюдента). Далее вопрос о приемке/браковке воды зависит от уровня норматива, например ПДК. При  $C_{В} < \text{ПДК}$  вода соответствует установленному требованию (зона приемки), при  $C_{Н} > \text{ПДК}$  – не соответствует (зона браковки), а при  $C_{Н} > \text{ПДК} > C_{В}$  характеристика  $\bar{C}$  находится в зоне неопределенности (рис. 3).

Водопользователю необходимо решить, каким образом предполагается устанавливать соответствие или несоответствие контролируемого показателя нормативу  $C_N$  (например, ПДК). На этом основании заказчик лабораторного исследования должен установить приемлемый уровень максимального размера зоны неопределенности и наименьшую допустимую доверительную вероятность. Во многих случаях эти характеристики лимитированы точностью измерительного оборудования, но в практике водного контроля с его повышенной погрешностью контролируемых показателей и с малым объемом выборок это чаще всего не так. Здесь указанные показатели зависят

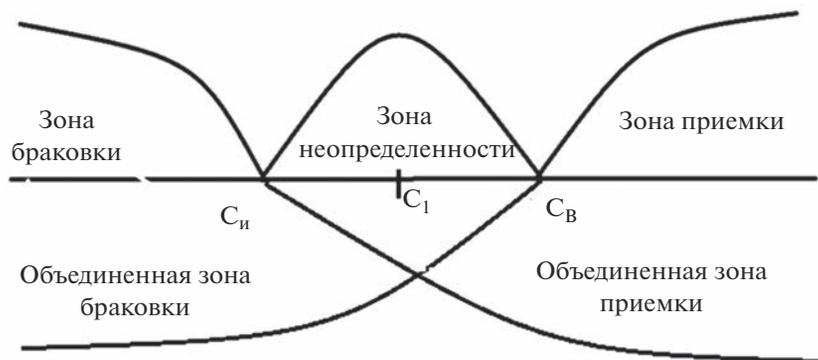


Рис. 3. Шкала значений концентрации воды, ограничивающая зоны браковки и приемки воды [10].

преимущественно от числа повторных измерений проб воды и от частоты пробоотбора.

Из выражения для границ доверительного интервала видно, что увеличение числа измерений  $n$  сопровождается уменьшением разности  $C_{в} - C_{н}$ . Это либо снижает долю проб воды неустановленного качества, либо повышает доверительную вероятность и, тем самым, достоверность вывода о соответствии/несоответствии контролируемого показателя нормативу.

Снижение погрешности измерений достигается путем их дублирования  $n_1 > 1$  раз, а повышение достоверности выборочного контроля – увеличением количества отбираемых для исследования проб  $n_2$ . В обоих случаях затраты прямо пропорциональны  $n$ , а их достоверность –  $\frac{1}{\sqrt{n}}$ , независимо от индекса (1 или 2) при  $n$ . При составлении технического задания это позволяет ограничиться рассмотрением влияния одной только погрешности измерений на соотношение цены и качества водно-экологического исследования.

*Пример 3*

Требуется оценить количество необходимых измерений  $n_1$  для обеспечения решений о соответствии или несоответствии содержания загрязняющего вещества в воде установленному нормативу (ПДК), если разность  $|C - \text{ПДК}|$  не должна превышать  $0.4C$  (случай а);  $0.2C$  (б);  $0.08C$  (в). Принять, что погрешность измерения есть средняя величина для приоритетных веществ в воде [8]:  $\bar{\delta} = 40\%$ .

Решение. Если  $\left|1 - \frac{\text{ПДК}}{C}\right| = 0.4$  (случай а), то результатам каждого проведенного измерения можно доверять, так как приведенная разность  $\geq \bar{\delta}$ . В этом случае измерения каждой пробы про-

водятся однократно ( $n_1 = 1$ ). Если же  $\left|1 - \frac{\text{ПДК}}{C}\right| = 0.2$  и  $0.08$ , то, чтобы “отличить” выполнение установленных требований от их нарушения, погрешность измерений необходимо понизить приблизительно в  $\frac{0.4}{0.2} = 2$  и в  $\frac{0.4}{0.08} = 5$  раз, для чего выполнять повторные измерения  $n_1 = 2 \times 2 = 4$  и  $25$  раз соответственно.

Таким образом, чтобы корректно отличить выполнение установленных требований от их нарушения при абсолютной погрешности измерений, превышающей разность между оценкой концентрации и ПДК, целесообразно проведение повторных анализов.

Приведем еще более общий пример.

*Пример 4*

Оценка соответствия/несоответствия воды водоемов и водотоков установленным требованиям осуществляется по программам [2] и может быть ошибочной в силу изложенных выше причин. Пусть требуется при относительной погрешности измерений  $\bar{\delta}$ , принятой в примере 1, и содержания контролируемых веществ на уровне  $0.9\text{ПДК}$  вычислить вероятность ошибочного заключения о несоответствии (ложноотрицательного заключения) и стоимость  $Z_n$  ее снижения путем  $n$ -кратных измерений каждой пробы, если общее количество ежегодных измерений составляет:

- 4 (в основные фазы водного режима, программа 1),
- 12 (ежемесячно по аммонии, нитратам, нитритам, фосфатам, железу, кремнию, программа 2),
- 12 (ежемесячно по нефтепродуктам, СПАВ, фенолам, пестицидам, программа 3),
- 36 (ежедекадно, программа 4),
- 365 (ежедневно, программа 5).

**Таблица 2.** Стоимость (руб.) измерительного контроля качества воды в зависимости от числа измерений, указанных в индексе при  $Z$ , и риск  $r$  (%) ложноотрицательных заключений в зависимости от погрешности измерений, указанной в индексе при  $r$

1	2	3	4	5	6	7
Программа исследований	$Z_n = 1$	$r_{\delta}$	$Z_n = 4$	$r_{\delta/2}$	$Z_n = 25$	$r_{\delta/5}$
1	36000–55977	30	144000–223908	13	900000–1399425	<2.5
2	38100		152400		952500	
3	162144		648576		4053600	
4	252000–468000		1008000–1872000		6300000–11700000	
5 (сокращенная)	120085		480340		3002125	

Решение. Учитываем, что затраты на проведение измерений прямо пропорциональны  $n$ , а их достоверность равна  $\frac{1}{\sqrt{n}}$ . Стоимость однократных измерений каждой пробы  $Z_1$  оцениваем по типовому прайс-листу (табл. 2, 2-й столбец). Тогда вероятность ошибочных заключений убывает, а стоимость измерений увеличивается с ростом  $n$ , как это приведено в табл. 2 (столбцы 5, 7 и 4, 6 соответственно).

Как видно, достоверные измерения недешевы, хотя существенную экономию может дать разработка индивидуальных программ контроля отдельных показателей в зависимости от погрешности измерений каждого из них. Дополнительная трудность связана с тем, что в условиях современного (повышенного) антропогенного давления экосистемы многих водных объектов изменяются быстрее, чем накапливается информация об этих изменениях. В этом случае сохраняется вероятность ошибочного заключения при недостаточно высокой периодичности измерений. Так, при исследовании по программе 1 (табл. 2) значениям  $r$  можно доверять, только если разность ( $C - \text{ПДК}$ ) каждого контролируемого показателя меняет свой знак не чаще, чем в основные фазы водного режима. При исследовании по программам 2 и 3 – если такая смена знаков происходит не чаще, чем ежемесячно, и т. д. Тем временем на малых и средних реках с интенсивным водопользованием состав воды меняется почти непрерывно, и тогда сомнительны даже результаты измерений, выполненных еженедельно (рис. 1).

Любое производственное предприятие заинтересовано в минимизации выплат за сброс загрязняющих веществ. Между тем органы государственного водного контроля при принятии решений руководствуются стандартами [3, 5] и не учитывают погрешности измерений, что может привести к ошибочному обнаружению сверхнормативных сбросов. Поэтому предприятия, уверенные в выполнении установленных требований, может предложить проверяющему органу проведение неоднократных измерений проб воды

за свой счет при условии, чтобы соответствующие расходы не превысили ожидаемого ущерба вследствие возможных санкций. В условиях несовершенства указанных документов данное предложение, снижающее риск принятия ложноотрицательных решений госконтроля, экономически обосновано при условии  $nZ_1 < rZ^*$ , где левая часть неравенства – стоимость  $n$  измерений, правая – ущерб вследствие санкций,  $Z^*$  – норматив платы за сброс.

#### Пример 5

Выполняется анализ сточной воды по критерию минимизации выплат за сброс загрязнения.

Пусть предприятие ежедневно сбрасывает в водный объект 1 кг ртути. Оценка концентрации этого вещества в сточной воде, выполненная в соответствии с [12], равна 0.475 мкг/дм<sup>3</sup>, что меньше ПДК = 0.5 мкг/дм<sup>3</sup>. Предприятие не возражает против “лимитного” норматива платы за сброс, составляющего  $Z^* = 73\,553\,403$  руб./т [14], но опасается назначения двукратного (сверхлимитного [15]) норматива платы вследствие ложноотрицательного заключения органа государственного водного контроля и поэтому готово провести дополнительные измерения, снижающие риск такого заключения. Оценить экономически целесообразное количество измерений, если погрешность измерения  $\delta = \pm 50\%$  в рассматриваемом диапазоне концентраций [3], а стоимость одного измерения  $Z_1 = 1186$  руб. (по данным аналитического центра ЗАО РОСА).

Решение. Результаты оценки стоимости измерений и ожидаемой платы  $r \times Z^*$  с учетом ее норматива представлены в табл. 3.

Как видно, при  $n \sim 1$  вполне вероятно, что правильный вывод о соответствии содержания ртути нормативу может быть не принят ( $r = 42\%$ ), и предприятие переплатит сверх “лимитного” норматива более 30 тыс. руб. К сожалению, даже четырехкратные измерения мало исправят ситуацию. Из табл. 3 видно, что снизить риск необоснованно взимаемых средств до приемлемого

уровня порядка 10% могут только многократные измерения ( $n = 10-12$ ), стоимость которых соизмерима с платой за сброс.

### ВЫБОР ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Техническая компетентность лаборатории для выполнения испытаний показателей качества воды — важнейшее условие принятия безошибочных водохозяйственных решений. Признаки компетентности лаборатории проявляются в том, что проведенные ею измерения (испытания) удовлетворяют следующим критериям:

- 1) обеспечивают достоверность и сопоставимость результатов;
- 2) строго соответствуют международной системе единиц СИ;
- 3) демонстрируют соблюдение международно признанных действующих систем качества;
- 4) обеспечивают соблюдение прозрачных процедур проверки компетентности, подтверждаемых документально;
- 5) обеспечивают оценку показателей точности на основе валидированных, прошедших аттестацию и допущенных в установленном порядке к применению методик анализа путем:

демонстрации адекватности процесса измерений требованиям нормативных документов на методики выполнения измерений;

применения методов внутрилабораторного контроля, форм и алгоритмов контроля стабильности получаемых в лаборатории результатов анализа;

экспериментальной проверки технической компетентности при инспекционном контроле за аккредитованной лабораторией с учетом результатов ее участия в программах проверки квалификации лаборатории.

В соответствии со стандартом [4] система менеджмента лаборатории должна располагать возможностью демонстрировать способность проводить испытания с необходимой точностью, использовать программы проверки квалификации, предусматривающие участие в сравнительных испытаниях, в том числе по международным программам по линии Комиссии “Кодекс Алиментариус” (Codex Alimentarius [21]), Мониторинга морской среды QUASIMEME (Quality Assurance of Information in Marine Environmental Monitoring) [24]), Независимого Института межлабораторных испытаний IIS (Institute for Interlaboratory Studies, Нидерланды [23]), Программы проверки квалификации FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Scheme [22]) и др.

При выборе подходящей лаборатории необходимо удостовериться в ее возможности получения результатов с точностью, отвечающей требо-

**Таблица 3.** Оптимизация числа измерений содержания ртути в воде по критерию цена—качество

$n$	$\pm\delta$ , %	$C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$r$ , %	$Z_n$ , руб.	$r \times 2Z_L$ , руб.
1	50	0.24–0.71	42	1186	61 784
4	25	0.36–0.59	34	4744	50 016
12	14.5	0.38–0.55	10	14 232	14 710

ваниям нормативных документов для методик выполнения измерений, а также методов внутрилабораторного контроля. Следует иметь в виду, что важнейшие элементы в системах такого контроля следующие:

оперативный контроль процедуры испытаний (на основе оценки погрешности результатов испытаний при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

контроль стабильности результатов испытаний (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости);

экспериментальный контроль значимых составляющих бюджета неопределенности результатов испытаний (для методик с постадийно оцененным значением показателя точности);

выбор приемлемой программы экспериментальной проверки технической компетентности при оценивании технической компетентности лаборатории.

Современной версией [4] введен термин “риск” как новое понятие в практике лаборатории. Риск определен в стандартах [26] как “следствие влияния неопределенности на достижение поставленных целей”. В связи с этим следует обратить внимание на то, что есть разница между общим риском, связанным с лабораторной деятельностью, и риском, ассоциированным с правилом принятия решения (риском по принятию решения по измерениям). Последний риск находится прежде всего под управлением пользователя результатами измерений, который устанавливает и правила принятия решения, и уровень неопределенности информации. Соответственно, он принимает на себя риск, связанный с заявлением о качестве воды.

Как лаборатории, так и пользователю результатов измерений надо помнить, что в соответствии с российскими и международными правилами [11] может потребоваться оценка не только погрешности измерений, но и так называемой неопределенности измерений, принятой в международной практике [6, 13].

**Таблица 4.** Некоторые значения  $t_{1-\gamma}^2$  при различных объемах выборки и различных доверительных вероятностях

N	$\gamma$		
	0.8	0.9	0.95
10	1.37	1.81	2.23
20	1.32	1.72	2.07
30	1.31	1.70	2.04
50	1.30	1.67	2.01
100	1.29	1.66	1.98

### ПРАВИЛА ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ О КАЧЕСТВЕ ВОДЫ

Чаще всего результаты измерений концентрации загрязняющих воду веществ используются с целью оценки их соответствия установленным требованиям, например ПДК. Обычно применяется одностороннее ограничение, но хорошо известно и двустороннее для показателей физиологически полноценной воды. Таковы общая минерализация, жесткость, содержание микроэлементов, водородный показатель и т. д. Во всех этих случаях из-за погрешности измерений и недостаточной репрезентативности данных непосредственное сопоставление результатов измерений с нормативом неприемлемо, а возникающий риск ошибочной оценки тем выше, чем меньше объем измерительной информации.

Как правило, техническое задание, стандарт или спецификация не включают в себя правила принятия решения о качестве воды [18], так что лаборатории и заказчику нелегко установить правильное заключение по результатам измерений. Особенно непросто, если все-таки имеется регламентирующий документ, но он содержит ошибочные требования. Таков, например, Федеральный закон “О водоснабжении и водоотведении” [20], в ст. 23 которого определено, что “вода, подаваемая абонентам с использованием централизованной системы холодного водоснабжения, считается соответствующей установленным требованиям в случае, если уровни показателей качества воды не превышают нормативов качества питьевой воды более чем на величину допустимой ошибки метода определения”. Данное правило учета показателей точности допускает многократное превышение концентрации загрязняющих веществ над ограничивающим нормативом [1]. С другой стороны, существует международный документ [29], в котором прописаны правила принятия решения при обнаружении веществ, для которых установлены предельно допустимые пороговые значения. Можно также обратиться к Руководству [25]. Этот документ содержит лишь

общие требования к выбору подходящего правила принятия решения, т. е. технического задания он заменить не может, но полезна основная идея предлагаемого подхода, заключающаяся в предложении использовать так называемую “защитную полосу”.

Использование такой “полосы” создает возможность сделать превентивные выводы о возможном недопустимом снижении качества воды и, тем самым, снизить вероятность принятия ошибочного водохозяйственного решения. Для этого в зависимости от поставленной задачи с обеих сторон доверительного интервала или с одной его стороны вводится дополнительная “предупреждающая” граница, более жестко лимитирующая требования к качеству воды.

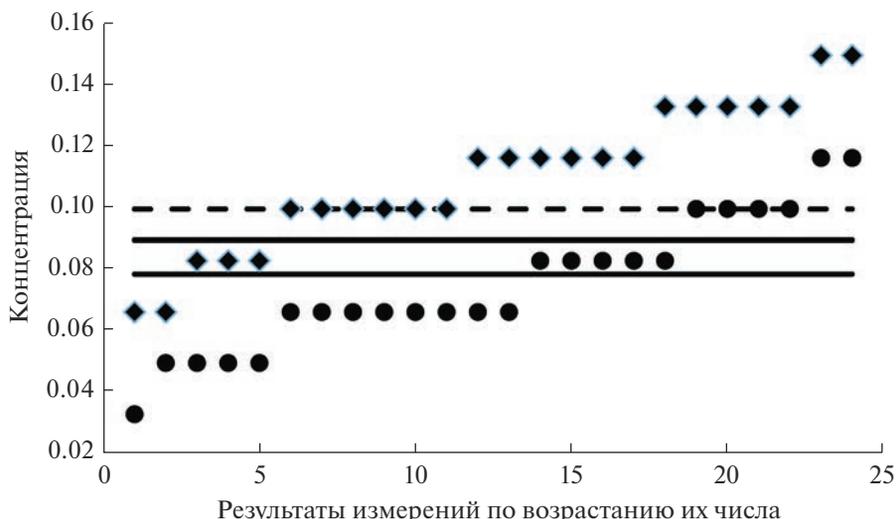
Такое “дублирование” границ доверительного интервала можно выполнить, задавая повышенное, против допустимого, значение доверительной вероятности  $\gamma$ , характеризующей степень надежности того, что действительное значение измеряемой величины лежит внутри заданного интервала. В частности, для построения защитной полосы можно задать одно значение  $\gamma$  на уровне предельно допустимого риска ошибочной оценки соответствия, а другое – на “предупреждающем” уровне.

Так, в рамках принятой в настоящее время нестрогой оценки качества воды при интервальном оценивании правило соответствия может быть представлено в виде неравенства:  $C_H = \bar{C} - t_{(1+\gamma)/2} \frac{S}{\sqrt{n}} < C_N$ . Здесь табулированный коэффициент  $t_{(1+\gamma)/2} = -t_{(1-\gamma)/2}$  при нормальном законе распределения контролируемого показателя повышается с ростом  $\gamma$  со скоростью, зависящей от объема выборки (табл. 4).

Отсюда нетрудно убедиться в том, что вода будет соответствовать установленным требованиям в 95% случаев, если результат измерения находится на уровне  $\bar{C} - \frac{2S}{\sqrt{n}}$ , и в 80% – если на уровне  $\bar{C} - \frac{1.4S}{\sqrt{n}}$  или несколько более при повышении  $n$ .

Необходимо отметить, что контролируемые показатели качества воды не обязательно описываются нормальным распределением; реальные распределения чаще всего характеризуются “тяжелыми правыми хвостами”. Поэтому выбор для оценки доверительных интервалов распределения Стьюдента не может быть универсальным, и в данной научно-методической работе оно используется как простейшая иллюстрация правил принятия решений о качестве воды.

Устанавливая нижнюю предельно допустимую доверительную границу  $C_H(\gamma_1)$  на уровне соответ-



**Рис. 4.** Защитная полоса, ограниченная сплошными линиями, позволяющая предупредить превышение ПДК (штриховая линия) для концентрации железа (мг/дм<sup>3</sup>), по данным ЦСИ “Акватрия” (рис. 2), представленным в виде вариационных рядов.

ствующего значения  $\gamma_1$  и предупреждающую границу  $C_N(\gamma_2)$  при более строгой доверительной вероятности  $\gamma_2 > \gamma_1$ , водопользователь получает возможность своевременно предпринять превентивные действия при обнаружении нежелательного снижения качества воды.

*Пример 6*

Необходимо построить защитную полосу, воспользовавшись данными Росгидромета, приведенными на рис. 2. Принять, что более высокий (предупреждающий) уровень качества воды задан при доверительной вероятности  $\gamma_2 = 0.95$ , а предельно допустимый уровень – при  $\gamma_1 = 0.8$ .

Решение. Статистическая граница концентрации, гарантирующая соответствие с вероятностью  $\gamma$ , равна  $C(\gamma_{1,2}) = C_N - t_{(1+\gamma_{1,2})/2} \frac{S}{\sqrt{n}}$ . Здесь, в соответствии с концентрацией железа по данным Росгидромета,  $S = 0.04$  мг/дм<sup>3</sup>. При этом  $C(\gamma_1 = 0.8) = 0.09$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C(\gamma_2 = 0.95) = 0.08$  мг/дм<sup>3</sup>, так что ширина защитной полосы составляет  $C_N(\gamma_1 = 0.8) - C_N(\gamma_2 = 0.95) \approx 0.01$  мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты наблюдений приведены на рис. 4 для наглядности с использованием вариационных рядов измерений, выполненных ЦСИ “Акватрия”. Учитывая, что  $C_N = 0.1$  мг/дм<sup>3</sup>, видим, что концентрация железа трижды оказывалась в защитной полосе при измерениях в начале недели и пять раз – при измерениях в конце недели, что безусловно позволяло предпринять своевременно необходимые меры для нормализации качества воды в источниках. В то же время при

использовании результатов ежемесячных наблюдений Росгидромета никаких превентивных мероприятий реализовать не удалось бы.

С использованием защитных полос заявление о соответствии может быть представлено в виде:

качество воды “соответствует” установленным требованиям – результат измерения в поле допуска, т. е. ниже защитной полосы;

качество воды “условно соответствует” – результат измерения частично лежит внутри защитной полосы, частично в поле допуска;

вода “условно не соответствует” – результат измерения частично оказался выше защитной полосы;

вода “не соответствует” – результат измерения выше защитной полосы (рис. 5).

Можно варьировать ширину защитной полосы, например увеличивать ее, задавая пониженные значения  $\gamma_1$  и повышенные значения  $\gamma_2$ . Подобные манипуляции требуют от лиц, принимающих водохозяйственные решения, определения допустимого уровня риска ошибочной оценки показателей качества воды. При недооценке этого легко попасть в метрологическую ловушку, пример которой приведен ниже.

*Пример 7*

Демонстрируется необходимость оценивать риск и не доверяться интуитивному принятию результатов лабораторного протокола.

Пусть контрольно-надзорный орган проверил качество сточных вод предприятия. Проверку проводили в лаборатории, результаты которой в 99% случаев правильные, а риск ошибки – всего 1%. Пусть и стоки предприятия в 99% случаев

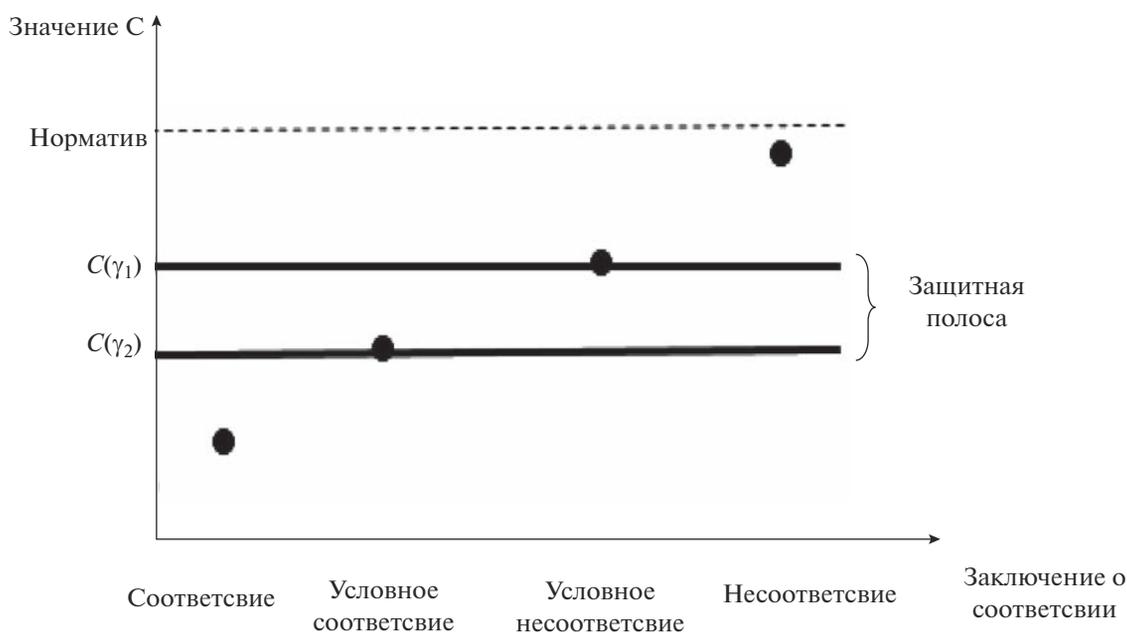


Рис. 5. Графическое представление защитной полосы.

удовлетворяют установленным требованиям, и только в одном случае из 100 могут быть несоответствующими.

Зная все эти цифры, на предприятии не сомневаются в отсутствии проблем. Однако неожиданно органу водного контроля так “повезло”, что он обнаруживает несоответствие. Контролирующий орган приходит к выводу о нарушении правил водоотведения, что дает право на санкции с уверенностью 99%.

В ответ предприятие настаивает на безошибочности результатов априорных исследований, свидетельствующих о риске нарушения требований в 1%, требует проверить апостериорный результат путем учета априорных данных с помощью теории вероятностей. И показывает, что тогда вероятность нарушения всего лишь 50%. Это уже не 99% и свидетельствует о недоказанности нарушения, так что для решения вопроса о санкциях анализ воды следует повторить.

Но чтобы это доказать, чтобы не попасть в метрологическую ловушку, нужно уметь пользоваться одной из основных теорем теории вероятностей — теоремой Байеса, которая позволяет определить вероятность какого-либо события при условии, что произошло другое статистически зависимое событие:

$$P(B|E) = \frac{P(B)P(E|B)}{P(E)},$$

$B$  — утверждение, которое проверяется;  $E$  — доказательство;  $P(B)$  — вероятность, что  $B$  истинно;  $P(E)$  — вероятность, что  $E$  истинно;  $P(B|E)$  — веро-

ятность того, что истинно  $B$  в случае истинности  $E$ ;  $P(E|B)$  — вероятность того, что истинно  $E$  в случае истинности  $B$ . При этом  $B$  — сточная вода бракуется;  $E$  — результат измерения указывает на нарушение;  $B|E$  — вода бракуется, поскольку результат измерения указывает на нарушение;  $E|B$  — несоответствие зафиксировано при том, что оно фактически имеет место.

Количественные значения данных:  $P(B) = 0.01$  — вероятность забраковать сточную воду при условии, что в 99% случаев она соответствует установленным требованиям;  $P(E|B) = 0.99$  — вероятность зафиксировать несоответствие при том, что оно фактически имеется (погрешность измерения составляет 0.01).

При указанных значениях имеем:  $P(E) = (0.01 \times 0.99) + (0.99 \times 0.01) = 0.0198$  — вероятность того, что зафиксировано несоответствие, которое может быть или не быть. Здесь учтено, что риск несоответствия стоков 1% (априорная информация), а риск ошибки контроля также 1%. Поэтому вероятность результата, указывающего на несоответствие воды, получаем перемножением вероятности ошибки контроля и вероятности априорного соответствия воды установленным требованиям:  $0.01 \times 0.99$  плюс вероятность правильного контроля, умноженная на вероятность того, что вода несоответствующая:  $0.99 \times 0.01$ .

В результате получаем интересующую нас вероятность:  $P(B|E) = P(E|B)P(B)/P(E) = 0.99 \times 0.01/0.0198 = 50\%$ .

Таким образом, результат оказывается равным не 99%, а 50%, так что вероятности заключений о

несоответствию или соответствию воды — одинаковые, и требуется дальнейший анализ.

Из примера видно, как важно иметь представление о том, насколько вероятен результат оценки. Плохо, если водопользователь обращается к априорной информации и, если указано, что вероятность ошибки 1%, думает, что решение практически безошибочно. Нужна и апостериорная информация. Для ее учета следует использовать подход Байеса, который, между прочим, вообще не допускает, что событие может происходить с вероятностью 100%. Так что для идеального контроля качества воды, в котором нет места для ошибки, корректная оценка соответствия не работает.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ массивов экспериментальных данных о качестве воды необходим для получения заключений водного контроля о выполнении/нарушении установленных требований в рамках концепции приемлемого риска. При этом обнаружение фактов отсутствия нарушений установленных требований (нормативов качества) — функция корректного производственного водного контроля, а наличия таких нарушений — задача органов контрольно-надзорного органа. Необходимо учитывать, что правило “если нарушений не обнаружено, то установленные требования выполняются” не эквивалентно правилу “если требования выполняются, то нарушений не будет обнаружено”, которое более строго свидетельствует о качестве воды. Это объясняется тем, что в случае интервального оценивания установление факта отсутствия нарушений требует существенно большего объема измерений, чем обнаружение фактов собственно нарушений.

В целом получение достоверной информации о качестве воды предполагает готовность водопользователя задать пределы риска получения ошибочной информации исходя из собственных потребностей и ресурсных возможностей. На этом основании следует формулировать техническое задание на проведение водного контроля и подобрать лабораторию, способную продемонстрировать способность адекватно выполнять аналитические процедуры. Такова непростая задача, в конечном счете направленная на получение достоверных водно-экологических данных.

В свою очередь выбранная компетентная лаборатория должна согласовать с заказчиком уровень приемлемого для него риска ложной оценки соответствия/несоответствия качества воды нормативам и удостовериться, что она четко понимает поставленную задачу.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авербух А.И., Розенталь О.М.* Анализ правил аналитического контроля качества вод в нормативно-правовых актах // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 381–386.
2. ГОСТ 17.1.3.07-82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. М.: Изд-во стандартов, 1982. 10 с. <https://docs.cntd.ru/document/1200012472>
3. ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2010. <https://docs.cntd.ru/document/1200030884>
4. ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2021. <https://docs.cntd.ru/document/1200166732>
5. ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. М.: Стандартинформ, 2008. <https://sudrf.cntd.ru/document/1200003120>
6. ГОСТ Р 54500.1 – 2011/ Руководство ИСО/МЭК 98-1:2009 Неопределенность измерения. Ч. 1. Введение в руководство по неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2012. <https://docs.cntd.ru/document/1200088854>
7. ГОСТ Р 57554-2017 Охрана природы. Гидросфера. Учет показателей точности измерений контролируемых показателей при оценке соответствия качества воды установленным требованиям. М.: Стандартинформ, 2019. <https://docs.cntd.ru/document/1200146340>
8. ГОСТ Р 58525-2019 Охрана природы. Гидросфера. Качество воды. Правила установления периодичности контроля. М.: Стандартинформ, 2019. <https://docs.cntd.ru/document/1200168432>
9. ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2, 3. М.: Стандартинформ, 2009. <https://docs.cntd.ru/document/1200029977>
10. *Данилов-Данильян В.И., Розенталь О.М.* Методология достоверной оценки качества воды. III. Оценка качества пресной воды в условиях непостоянства контролируемых показателей // Экология и пром-сть России. 2022. Т. 26. № 1. С. 60–65.
11. *Ерошина О.А., Болдырев И.В.* ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2019: правило принятия решения // Контроль качества продукции. 2020. № 9. С. 8–13.
12. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод от 18.04.2008 ПНД Ф 12.15.1-08. <http://gostrf.com/normadata/1/4293831/4293831616.htm>
13. Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло. М.: Стандартинформ, 2018. <https://docs.cntd.ru/document/1200146872>
14. Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 № 913 “О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах (с изменениями на 24 января 2020 года)”. <https://docs.cntd.ru/document/420375216?section=text>

15. Постановление Правительства РФ от 27.12.2019 № 1904 “О внесении изменений в постановление Правительства Российской Федерации от 3 марта 2017 г. № 255”. <https://docs.cntd.ru/document/564085020>
16. Приказ Минприроды РФ от 13.04.2009 № 87 “Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства”. <https://docs.cntd.ru/document/902159034>
17. Приказ Минсельхоза России от 13 декабря 2016 года № 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”. <https://docs.cntd.ru/document/420389120>
18. Розенталь О.М. Риск-ориентированный контроль качества воды. М.: Науч. мир, 2017. 268 с.
19. Руководство JCGM 106:2012. Роль неопределенности измерений при оценке соответствия / Пер. с англ. под ред. В.А. Слаева, А.Г. Чуновкиной. СПб.: Профессионал, 2014. 54 с.
20. Федеральный закон “О водоснабжении и водоотведении” от 07.12.2011 № 416-ФЗ. [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_122867](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_122867)
21. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/ru/>
22. <https://fapas.com/>
23. [https://www.iisnl.com/home\\_pagina.php](https://www.iisnl.com/home_pagina.php)
24. <https://www.wepal.nl/en/wepal/About-us.htm>
25. ILAC G8:09/2019 Guidelines on decision rules and statements of conformity (Руководящие указания по правилам принятия решений и заявлениям о соответствии). [https://ilac.org/latest\\_ilac\\_news/revise-ilac-g8-published/](https://ilac.org/latest_ilac_news/revise-ilac-g8-published/)
26. ISO 31000:2018. Risk management – Guidelines. IDT <https://iso-management.com/wp-content/uploads/2019/03/ISO-31000-2018.pdf>
27. Nicklow J., Reed P., Savic D., Dessalegne T. et al. State of the Art for Genetic Algorithms and Beyond in Water Resources Planning and Management // J. Water Resour. Planning Management. 2010. July. V. 136. Iss. 4. P. 412–432.
28. Tiyasha, Tran Minh Tung, Zaher M.Y. A survey on river water quality modeling using artificial intelligence models // J. Hydrol. 2020. V. 585. № 6. P. 1–62.
29. WADA Technical document – TD2019DL. V. 2.0. Decision limits for the confirmatory quantification of threshold substances. [https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/td2019dl\\_v2\\_finalb.pdf](https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/td2019dl_v2_finalb.pdf)