

УДК 389.0

И.Ю. Ткаченко, Г.Р. Нежиховский

Всероссийский НИИ метрологии им. Д.И.Менделеева, Санкт-Петербург

ДЕФИНИЦИАЛЬНАЯ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ В ЗАДАЧАХ САНИТАРНОГО И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Показатели качества воды рассмотрены с точки зрения полноты описания величин, подлежащих измерениям. Показаны пути уменьшения дефинициальной неопределённости измерений массовой концентрации смесей индивидуальных веществ и химических продуктов сложного состава.

Ключевые слова: методика измерений, показатель качества среды обитания, измеряемая величина, дефинициальная неопределённость измерений.

Введение

Санитарный и экологический контроль всё в большей степени опирается на измерения. Это выражается не только в увеличении парка применяемых специализированных средств измерений, но и в том, что выполняемые при контроле количественные химические анализы рассматриваются как аналитические измерения.

Начиная с середины 90-х годов большинство разрабатываемых в России методик количественного химического анализа объектов санитарного и экологического контроля, а также методик определения показателей качества (показателей загрязнённости) этих объектов подвергаются аттестации в соответствии с требованиями, предъявляемыми к методикам измерений [1]. Аттестация включает установление неопределённости измерений, которая при применении методики приписывается всем получаемым результатам. Среди обычных для аналитических измерений составляющих неопределённости [2] при аттестации рассматриваемых методик в ряде случаев необходимо принимать во внимание составляющую, связанную с недостаточной детализацией измеряемой величины. (В [3] такая составляющая называется дефинициальной неопределённостью).

Прежде, чем пояснить суть проблемы, обратим внимание на то, что специалисты в области здравоохранения, охраны труда, экологии, являющиеся заказчиками информации о состоянии объектов среды обитания, и специалисты в области аналитических измерений – поставщики такой информации - оперируют разными понятиями. Для первых ключевыми являются понятия «фактор среды» (бытовой, производственной, окружающей природной) и/или «показатель» (качества, загрязнённости). Химические факторы (показатели) чаще всего представляют собой наименования вредных (загрязняющих) химических веществ или продуктов. Для таких показателей (далее это понятие используется в качестве общего) устанавливают нормативы в виде предельно допустимых

концентраций (ПДК) или ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) с указанием единиц измерений. Единицы измерений однозначно указывают на абстрагированные измеряемые величины: массовую концентрацию компонента «В» (в пробах воздуха, выбросов и воды); массовую долю компонента «В» (в пробах твёрдых объектов). Для реальной измеряемой величины вместо компонента «В» приводят его наименование (т.е. наименование вещества, указанного в качестве показателя).

Для заказчиков информации широта дефиниции показателя (т.е. указание одного вещества, продукта или группы веществ) связана с разными аргументами, при этом метрологические аргументы не всегда являются главными.

Специалисты в области аналитических измерений предпочитают, чтобы определяемый компонент был индивидуальным веществом (состоял из тождественных молекул, атомов, ионов). При этом появляется возможность использовать справочные данные, упрощаются задачи идентификации вещества и подбора образцов для градуировки анализатора, легче подтвердить прослеживаемость и сопоставимость результатов (в особенности, результатов, полученных разными методами). Расширение понятия «определяемый компонент» до группы веществ (например: «фенолы») в общем случае усложняет измерительную задачу и является потенциальным источником увеличения неопределённости измерений.

Так, подбирая условия измерений, разработчик методики стремится обеспечить регистрацию аналитических сигналов всех веществ, которые в данной измерительной задаче относятся к определяемому компоненту. Если в классификаторах и/или справочниках нет общей позиции по отнесению тех или иных индивидуальных веществ к определяемому компоненту (показателю), то возникает дефинициальная неопределённость.

Рассмотрим ещё одну распространённую ситуацию. Весьма часто при разработке методик группового анализа возникает задача оптимального

выбора веществ для градуировки. Желательно, чтобы образец для градуировки был адекватен контролируемым объектам, но при этом доступен и стабилен. Оптимум всегда связан с некоторой остаточной неадекватностью. Для оценивания обусловленной ею неопределённости сопоставляют аналитический сигнал от образца для градуировки с аналитическими сигналами веществ, относящихся к определяемому компоненту. При этом неопределённость, связанная с дефиницией определяемого компонента, должна входить в неопределённость, обусловленную неадекватностью.

Результаты исследований

Для оценки «масштаба проблемы» были проанализированы документы, в которых установлены санитарно-гигиенические нормативы для разных типов вод. Анализ позволил выявить шесть характерных ситуаций, связанных с дефиницией показателя, которые были классифицированы с точки зрения потенциальной значимости дефиниционной неопределённости измерений. Они показаны на рис. 1, где стрелка соответствует условной шкале дефиниционной неопределённости, а круги – шести её уровням.



Рис. 1. Условная шкала дефиниционной неопределённости

Первый уровень соответствует наименьшей дефиниционной неопределённости. На этом уровне химический показатель представлен индивидуальным веществом, несколькими индивидуальными веществами или ионом. Примеры: сероводород (H_2S) [4], о- и п- хлортолуол [5], хлорид-анион (Cl^-) [6], хлорбензол [7].

Второй уровень занимает продукт (препарат) условно постоянного качественного и количественного состава (пример: атразин [4]). В большинстве случаев название продукта (препарата) сопровождается дополнительной информацией о его составе. Примеры: аминпропилтриэтоксисилан, АГМ-9 состава γ -аминопропилтриэтоксисилана, β -аминопропил-триэтоксисилана, тетраэтоксисилана - не более 9 % [6]; «Атеми-S» фунгицид состава ципроконазол 0,8 % д.в., сера - 80 %. В этом случае дефиниционная неопределённость обусловлена колебаниями компонентного состава продукта, допускаемыми реализуемой технологией.

На третьем уровне - группа индивидуальных веществ (ионов) с дополнительными признаками. Примеры: кадмий (Cd , суммарно) [4], аммиак (по азоту) [5], кальций Ca (подразумеваются все растворенные в воде формы) [6], нитраты (по NO_3^-) [7].

На четвертом уровне - продукт (препарат) переменного состава. Примеры: препарат ОС-20, смесь полиэтиленгликолевых эфиров высших жирных кислот $C_nH_{2n+1}COO(CH_2CH_2O)_mH$, $n > 15$ [6];

Амфикор, аммонийная соль алкилфосфористой кислоты $RHPO_2^- \cdot NH_4^+$, $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 8 - 10$ [6].

Пятый уровень представлен группой индивидуальных веществ без дополнительного признака. Примеры: фталаты [4], диметилфенол (имеет 6 изомеров) [5], спирты первичные синтетические (жирные) [6], фенолы [7].

На шестом уровне, соответствующем наибольшей дефиниционной неопределённости, группа родственных химических продуктов. Примеры: нефтепродукты [4, 5, 6, 7], поверхностно активные вещества (ПАВ) [4, 5], нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном виде [6], латексы [7], жиры [7].

В табл. 1 представлены распределения химических показателей для разных типов вод по уровням, показанным на рис. 1. Те же результаты продублированы на диаграммах (рис. 2). Из представленных данных, следует, что доля показателей с минимальной дефиниционной неопределённостью (1-ый уровень) составляет от 57 % в воде рыбохозяйственного назначения до 90 % в питьевой воде, а доля проблемных показателей (т.е. показателей, относящихся к 5-му и 6-му уровню) составляет от 0,2 % в воде рыбохозяйственного назначения до 12 % в сточной воде. Превращение последних в измеряемые величины возможно при их «привязке» к определенным методикам измерений. В этом случае результат следует представлять

со ссылкой на методику измерений и/или с указанием дополнительного признака, который был введён методикой. В [8] результат измерений массовой концен-

трации ингибиторов коррозии в пробах пластовой воды сопровождается указанием градуировочного вещества: «по товарной форме «Додиген 4482-1».

Таблица 1

Химические показатели для различных типов вод

Уровень дефинициальной неопределённости в соответствии с рис. 1	Показатели, соответствующие определённому уровню дефинициальной неопределённости	Количество показателей данного уровня, отнесённое к общему количеству показателей, %			
		Вода, расфасованная в емкости [4]	Вода питьевая [5]	Вода рыбохозяйственного назначения [6]	Сточная вода [7]
1	Индивидуальное вещество	70	92	57	75
2	Продукт (препарат) условно постоянного состава (с дополнительной информацией)	-	-	22	-
3	Группа индивидуальных веществ с дополнительным признаком	16	4	8	5
4	Продукт (препарат) переменного состава	-	-	10	8
5	Группа индивидуальных веществ	12	4	3	12
6	Группа продуктов	2	0,27	0,2	1,2

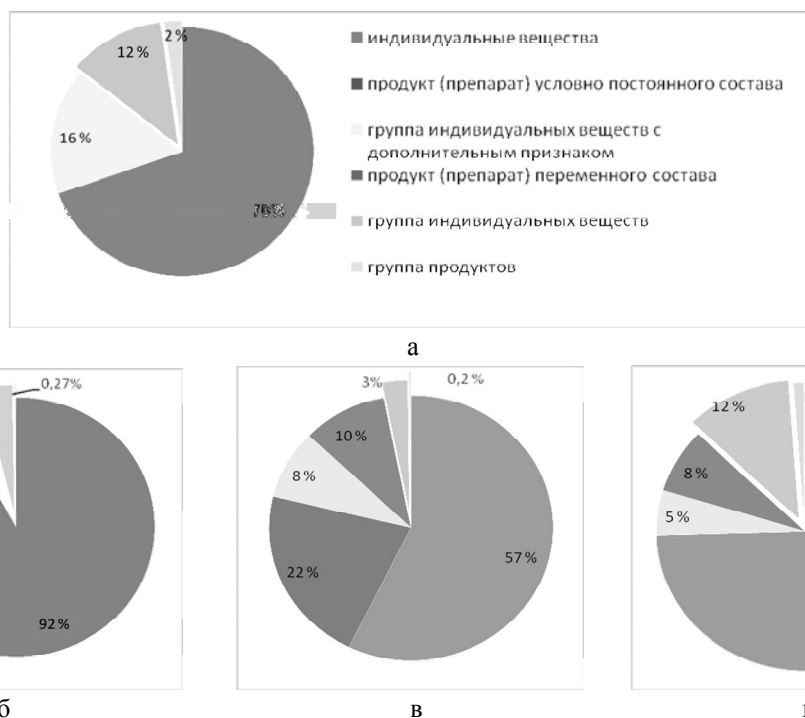


Рис. 2. Распределение показателей по уровням дефинициальной неопределённости (а - вода бутилированная; б – вода питьевая; в - вода рыбохозяйственного назначения; г – вода сточная)

В практике разработки и аттестации методик аналитических измерений понятие «дефинициальная неопределённость» пока не нашло применения, хотя на наш взгляд, оно могло бы стать полезным инструментом организации мышления. Что касается количественных оценок дефинициальной неопределённости и включения соответствующих оценок в бюджеты неопределённости, то пока мы не сталкивались с такой необходимостью. Дефинициальная неопределённость либо трансформируется в другие составляющие неопределённости, либо сводится к незначимому уровню дополнительными признаками: «суммарно», «в пересчёте на...» (указывается индивидуальное вещество

или ион), «по...» (указывается индивидуальное вещество или смесь индивидуальных веществ, используемых при градуировке) и др.

Представляется, что оценки дефинициальной неопределённости могли бы быть полезны в арбитражных ситуациях, когда необходимо объяснить расхождение результатов измерений, полученных с применением разных методов.

Дефинициальная неопределённость измерений – лишь один из многих аспектов, влияющих на достоверность информации об объектах санитарного и экологического контроля. При этом он значительно шире затронутого нами, т.к. может включать в себя и другие

факторы влияния на измеряемую величину. Разумеется, этот аспект заботит не только метрологов, но и аналитиков, разрабатывающих методики, и специалистов по нормированию, которые рассматривают его с использованием традиционной для себя терминологии. Так, в [9] показаны возможности повышения точности группового анализа на примере определения нефтепродуктов в воде ИК-методом при наличии дополнительной информации о составе загрязнителя. Специалисты по нормированию включают в новые методические указания всё более подробные положения, касающиеся «смесевых веществ». Например, в [10] указано, что, при разработке ПДК (для вод рыбохозяйственного назначения) состав исследуемого препарата, имеющего фирменное название, должен быть полностью расшифрован, при этом исполнитель работ должен соблюдать условия конфиденциальности. Там же введено понятие индикаторного компонента смеси, в качестве которого выбирается наиболее опасный, но стабильный компонент. Отметим, что документ предусматривает передачу информации об аттестованных методиках количественного химического анализа вод в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заклучение

Хотя метрологическими организациями аттестовано много методик измерений, в которых определяемый компонент не является индивидуальным веществом, сложившегося подхода к установлению метрологических характеристик таких методик пока нет. Надеемся, что настоящая статья привлечёт внимание к проблеме и стимулирует её обсуждение.

Список литературы

1. ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ Методики (методы) измерений
2. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Второе издание. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Перевод с английского Р.Л. Кадиса, Г.Р. Нежиховского, В.Б. Симина под общей редакцией Л.А. Конопелько. Санкт-Петербург, 2002 г. 149 стр.

3. *Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр. / Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. Изд. 2-е, испр. — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 82 с.*

4. *Методические указания по внедрению и применению санитарно-эпидемиологических правил и нормативов СанПиН 2.1.4.1116-02 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества" Методические указания МУ 2.1.4.1184-03.*

5. *Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01» разработанны авторским коллективом под руководством д. м. н. Мазаева В. Т.*

6. *Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утв. Приказом Росрыболовства от 18.01.2010 г. №30.*

7. *МДК 3-01.2001 Методические рекомендации по расчету количества и качества принимаемых сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов.*

8. *Оценивание неопределённости измерений массовой концентрации ингибиторов коррозии в пробах пластиковой воды» И.Ю. Ткаченко, Г.Р. Нежиховский УДК 389.0; журнал «Системи обробки інформації, 2012, випуск 1 (99).*

9. *Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Погрешность оценки суммарного содержания аналитов с учетом их коэффициентов чувствительности. В.И. Вершинин., Н.С. Бриленок, Т.Г. Цюпка (ЖАХ, 2012)*

10. *Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. http://www.fish.gov.ru/presscentre/smi_review/Pages/013338.aspx.*

Поступила в редколлегию 14.02.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.П. Захаров, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

ДЕФІНІЦІЙНА НЕВИЗНАЧЕНІСТЬ ВИМІРЮВАНЬ В ЗАДАЧАХ САНІТАРНОГО ТА ЕКОЛОГІЧНОГО КОНТРОЛЮ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

І.Ю. Ткаченко, Г.Р. Нежиховський

Показники якості води розглянуто з точки зору повноти опису величин, що підлягають вимірюванням. Показано шляхи зменшення дефіційної невизначеності вимірювань масової концентрації сумішей індивідуальних речовин та хімічних продуктів складного складу.

Ключові слова: методика вимірювань, показник якості навколишнього середовища, вимірювана величина, дефіційна невизначеність вимірювань.

DEFINITIONAL MEASUREMENTS UNCERTAINTY IN THE TASKS OF SANITARY AND ECOLOGICAL MONITORING OF AMBIENT WATER QUALITY

I.Y. Tkachenko, G.R. Nezhikhovskiy

Water quality factors are examined in terms of measuring the quantities description's completeness. It is shown how to reduce the definitional measurements uncertainty of mass concentration of individual substances' mixtures and chemical compounds.

Keywords: measurement procedure, habitat quality factor, measurand, definitional uncertainty of measurements