

**УДК 504.3.054**

**С.В. СПИРИНА**, к.х.н., заведующий отделом, **Н.Н. ГРИЦЕНКО**, к.х.н., ведущий научный сотрудник, **В.Ю. СПИРИН**, старший научный сотрудник, **Т.Б. СОРОКИНА**, научный сотрудник, **Е.А. СНЕЖКО**, младший научный сотрудник  
УкрГНТЦ «Энергосталь», г. Харьков

## ОСОБЕННОСТИ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ЭПИХЛОРГИДРИНА В ОРГАНИЗОВАННЫХ ВЫБРОСАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА\*

Разработаны, аттестованы и стандартизованы методики выполнения измерений массовой концентрации формальдегида и эпихлоргидрина фотометрическим методом в организованных выбросах промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха. Рассчитаны нормы погрешности и нормативы контроля погрешности результатов измерений.

**методика выполнения измерений, массовая концентрация, формальдегид, эпихлоргидрин, организованные выбросы, стационарный источник, атмосферный воздух, погрешность измерений, метод измерений, градуировочная характеристика, рабочий диапазон**

Формальдегид входит в список А общераспространенных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, который прилагается к Порядку организации и проведения мониторинга в области охраны атмосферного воздуха, утвержденному постановлением Кабинета Министров Украины от 9 марта 1999 г. № 343 [1].

Формальдегид входит в состав фенолоформальдегидных смол, которые применяются как связующее звено для склеивания, пропитки, покрытия различных материалов. Он содержится в выбросах производств строительных материалов, линолеума, толя, рубероида, пенопласта, минераловатных плит, синтетических жирных кислот, синтетических материалов [2] и оказывает общетоксическое, сильное раздражающее, аллергенное, канцерогенное, мутагенное действие на организм человека [3].

Эпихлоргидрин содержится в выбросах при производстве и ремонте электрических двигателей; при покрытии труб эпоксидными красками; при производстве пластмасс, синтетического каучука, растворителей природных и синтетических смол, эфиров целлюлозы, лаков, красок, эмалей [2]. Эпихлоргидрин адсорбируется неповрежденной кожей; оказывает общетоксическое, раздражающее действие [3].

Поэтому при наблюдении за экологическим состоянием атмосферного воздуха и проведении контроля

объемов промышленных выбросов в атмосферный воздух соответствующих производств определение концентрации формальдегида и эпихлоргидрина является обязательным требованием обеспечения охраны труда.

В связи с отсутствием стандартизованных и аттестованных методик и с целью обеспечения единства и достоверности измерений, а также согласно плану отраслевой стандартизации Министерства промышленной политики Украины на 2006 г. УкрГНТЦ «Энергосталь» разработал два стандарта Минпромполитики Украины на методы определения формальдегида и эпихлоргидрина в организованных выбросах промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха:

СОУ МПП 13.040-155:2006 «Організовані викиди промислових стаціонарних джерел забруднення атмосферного повітря. Методика виконання вимірювань масової концентрації епіхлоргідрину фотометричним методом»;

СОУ МПП 13.040-156:2006 «Організовані викиди промислових стаціонарних джерел забруднення атмосферного повітря. Методика виконання вимірювань масової концентрації формальдегіду фотометричним методом».

Разработка стандартов проведена в соответствии с требованиями ДСТУ 1.1 [4], ДСТУ 1.2 [5], ДСТУ 1.5 [6], СОУ-Н МПП 01.120-001 [7] и СОУ-Н МПП 01.120-002 [8].

\* Статья опубликована по материалам XV Международной конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов», г. Щелкино, АР Крым, 2007 г.

В основу стандарта на методику выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации формальдегида положен фотометрический метод, базирующийся на взаимодействии формальдегида с хромотроповой кислотой в присутствии серной кислоты с образованием комплекса фиолетового цвета и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 590 нм.

В основу стандарта на МВИ массовой концентрации эпихлоргидрина положен фотометрический метод, базирующийся на гидратации эпихлоргидрина в кислой среде, окислении его йодной кислотой в присутствии серной кислоты до формальдегида и взаимодействии последнего с хромотроповой кислотой. При этом образуется комплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при длине волны 590 нм.

Стандарты регламентируют требования к погрешности измерений и ее контролю; устанавливают требования к средствам измерительной техники, вспомогательному оборудованию, реактивам, условиям выполнения измерений, охране труда при проведении измерений, квалификации оператора, выполняющего анализ. В стандартах описана процедура отбора и подготовки проб к анализу, приведена схема установки для отбора проб пылегазовых выбросов.

В разделах стандарта подробно описаны способы приготовления растворов, построения градуировочных графиков, алгоритм выполнения измерений и обработки результатов измерений.

Представленные в стандарте единицы измерений соответствуют требованиям ДСТУ 3651.1 [9].

Аттестация МВИ проведена по данным активного эксперимента. Оценка показателей точности измерений при аттестации МВИ выполнена в соответствии с ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2 [10], ГОСТ 8.010 [11], РМГ 61 [12] и МИ 1317 [13].

Характеристики погрешности определялись во всем диапазоне варьирования массовой концентрации вещества, для определения которого предназначена аттестуемая методика.

Для каждой выбранной точки диапазона измерений проводилось не менее пятнадцати серий по два параллельных измерения массовой концентрации формальдегида в растворе стандартного образца и эпихлоргидрина в растворе чистого вещества (аттестованной смеси).

На основании полученных результатов после проверки их на соответствие с помощью  $t$ -критерия и критерия Кохрена рассчитаны средние квадратические отклонения (СКО) части случайной погрешности  $\sigma_r$ , характеризующее сходимость измерений, и СКО случайной погрешности  $\sigma_{R\bar{x}}$ , характеризующее воспроизводимость измерений, а также систематическая погрешность метода измерений (с учетом погрешности приготовления

стандартного раствора или аттестованной смеси)  $\theta_{\text{ан}}$ . Затем с помощью метода наименьших квадратов были установлены линейные функциональные зависимости характеристик случайной погрешности от определяемой концентрации эпихлоргидрина. Адекватность этой зависимости экспериментальным данным была проверена с помощью  $g$ -критерия.

Ввиду того, что установить функциональные зависимости характеристик случайной погрешности измерений от массовой концентрации формальдегида не удалось, в качестве характеристик случайной погрешности для всего диапазона, на который распространяется аттестуемая МВИ, были выбраны максимальные значения средних квадратических отклонений  $\sigma_{r\text{отн}}$  и  $\sigma_{R\bar{x}\text{отн}}$ , характеризующих соответственно сходимость и воспроизводимость измерений.

Диапазон МВИ был разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением характеристик случайной погрешности в зависимости от значения концентрации вещества можно было пренебречь.

На основе установленных зависимостей для МВИ массовой концентрации эпихлоргидрина определили значения  $\sigma_r$  и  $\sigma_{R\bar{x}}$ , соответствующие серединам поддиапазонов, которые приняли постоянными в пределах соответствующих поддиапазонов.

В качестве СКО случайной погрешности измерений выбрали максимальное относительное значение по всем поддиапазнам, которое было использовано для расчета случайной погрешности измерений.

Суммарная систематическая погрешность измерений определена путем суммирования погрешности отбора проб, погрешности построения градуировочной характеристики и систематической погрешности метода измерений с учетом погрешности приготовления стандартных растворов и аттестованных смесей.

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации загрязняющих веществ получены путем построения композиции распределений случайных и систематических погрешностей в соответствии с ГОСТ 8.207 [15].

Для каждого поддиапазона общего диапазона измерений в соответствии с КНД 211.2.4.062 [16] и ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-6 [17] установлены нормативы контроля погрешности результатов измерений:

$d_{2\text{отн}}$  – допускаемое относительное расхождение между результатами двух параллельных определений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) – для контроля сходимости измерений:

$$d_{2\text{отн}} = 2,77 \sigma_{r\text{отн}}$$

$D_{2\text{отн}}$  – допускаемое относительное расхождение между результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (при довери-



тельной вероятности  $P = 0,95$ ) – для контроля воспроизводимости результатов анализа:

$$D_{2 \text{ отн.}} = 2,77 \sigma_{\text{РХ отн.}}$$

$K_{\text{ст отн.}}$  – допускаемое относительное отклонение известного содержания градуировочного раствора от полученного во время контроля стабильности градуировочной характеристики (для доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) – для контроля стабильности градуировочной характеристики и правильности результатов анализа:

$$K_{\text{ст отн.}} = 1,96 \sigma_{\text{РХ отн.}}$$

В данной работе разработаны, аттестованы и стандартизованы МВИ массовой концентрации формальдегида в диапазоне от  $0,5 \text{ мг/м}^3$  до  $50,0 \text{ мг/м}^3$  и границами суммарной относительной погрешности измерений  $\pm 20\%$  ( $P = 0,95$ ) и МВИ массовой концентрации эпихлоргидрина в диапазоне от  $0,2 \text{ мг/м}^3$  до  $40,0 \text{ мг/м}^3$  и границами суммарной относительной погрешности измерений  $\pm 24\%$  ( $P = 0,95$ ).

Погрешности измерения массовой концентрации формальдегида и эпихлоргидрина в организованных выбросах промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха не превышают  $\pm 25\%$  во всем диапазоне измеряемых концентраций, что соответствует требованиям РД 52.04.59 [18].

Таким образом, разработанные МВИ могут быть рекомендованы для применения в аналитических службах предприятий (организаций) Министерства промышленной политики Украины для выполнения измерений в сфере распространения государственного метрологического надзора и контроля.

Внедрение разработанных стандартов будет способствовать улучшению качества контроля выбросов промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха на содержание формальдегида и эпихлоргидрина.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Збірник нормативно-правових актів в галузі охорони атмосферного повітря. Частина 1.
2. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Справочник. – Л.: Химия, 1986.
3. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
4. ДСТУ 1.1:2001 Національна стандартизація. Стандартизація та суміжні види діяльності. Терміни та визначення основних понять.
5. ДСТУ 1.2:2003 Національна стандартизація. Правила розроблення національних нормативних документів.
6. ДСТУ 1.5:2003 Національна стандартизація. Правила побудови, викладання, оформлення та вимоги до змісту нормативних документів.
7. СОУ-Н МПП 01.120-001:2004 Стандартизація Міністерства промислової політики України. Основні положення.
8. СОУ-Н МПП 01.120-002:2004 Стандартизація Міністерства промислової політики України. Правила розроблення та впровадження нормативних документів.
9. ДСТУ 3651.1-97 Метрологія. Одиниці фізичних величин. Похідні одиниці фізичних величин міжнародної системи одиниць та позасистемні одиниці. Основні поняття, назви та позначення.
10. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005 Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основні методи визначення повторюваності і відтворності стандартного методу вимірювання.
11. ГОСТ 8.010-99 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения.
12. РМГ 61:2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.
13. МИ 1317-85 Методические указания. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроля их параметров.
14. ДСТУ ISO 8466-1-2001 Якість води. Визначання градуєвальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градуєвальної характеристики.
15. ГОСТ 8.207-76 Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
16. КНД 211.2.4.062-97 Керівний нормативний документ. Охорона навколишнього природного середовища та раціональне використання природних ресурсів. Метрологічне забезпечення. Внутрішній та зовнішній контроль якості вимірювань складу і властивостей проб викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря.
17. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-6:2005 Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 6. Використання значень точності на практиці.
18. РД 52.04.59-85 Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания.

Розроблені, атестовані та стандартизовані методики виконання вимірів масової концентрації формальдегіду і епіхлоргідрину фотометричним методом в організованих викидах промислових стаціонарних джерел забруднення атмосферного повітря. Розраховані норми похибки і нормативи контролю похибки результатів вимірювань.

Measurement procedures of mass concentration of formaldehyde and epichlorhydrin by photometric method in organized emissions from industrial stationary emission sources are developed, certificated and standardized. Measure of inaccuracy and norms of inaccuracy control of measurement results are calculated.