



УДК 628.51:504

С.В. СПИРИНА, канд. хим. наук, заведующий отделом, **Н.Н. ГРИЦЕНКО**, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, **В.Ю. СПИРИН**, старший научный сотрудник, **Е.А. СНЕЖКО**, научный сотрудник

Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» [УкрГНТЦ «Энергосталь»], г. Харьков

Т.С. РЕЗНИК, начальник сектора, **И.В. ПЕТРЯКОВА**, научный сотрудник, **Н.Ф. ГОНЧАРОВА**, инженер I категории
ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот», г. Северодонецк

РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ ЗАО «СЕВЕРОДОНЕЦКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «АЗОТ»

Разработаны и аттестованы пять методик выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в организованных выбросах стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха производств ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот». Рассчитаны нормативы контроля погрешности результатов измерений.

Ключевые слова: методика выполнения измерений, массовая концентрация, организованные выбросы, атмосферный воздух, погрешность измерения, метод измерения, градуировочная характеристика, диапазон измерения.

Одной из основных задач аналитических служб предприятий является наблюдение за уровнем загрязнения атмосферного воздуха промышленными выбросами от стационарных источников и контроль выполнения природоохранного законодательства. Достоверность и надежность получаемых данных необходима для определения эффективности применения тех или иных природоохранных мероприятий по снижению загрязненности атмосферного воздуха.

Внедрение в Украине эффективных методик выполнения измерений (МВИ) качества воздуха является необходимой предпосылкой для координации работ различных ведомств, осуществляющих контроль атмосферных загрязнений, а также становления единой системы экологического мониторинга.

В Украине введены в действие национальные стандарты, гармонизированные с международными и европейскими [1–8], регламентирующие основные метрологические характеристики МВИ и способы их оценки. Это потребовало от предприятий разработки новых и пересмотра ранее применяемых МВИ, оценки их метрологических характеристик (метрологической аттестации).

УкрГНТЦ «Энергосталь» совместно с ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот» разработаны и аттестованы пять МВИ массовых концентраций органических веществ в организованных выбросах стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха.

Для определения массовых концентраций акрилонитрила и стирола, суммы органических компонентов в пе-

ресчете на метан, а также метана и оксида углерода был использован хроматографический метод, а для определения органических кислот в пересчете на муравьиную кислоту и гидразин – фотометрический метод.

В основу методики определения содержания стирола и акрилонитрила в вентиляционных выбросах цеха бытовой химии предприятия положен метод газоадсорбционной хроматографии, основанный на разделении стирола и акрилонитрила в хроматографической колонке, заполненной 15 % ПЭГ-1000 (полиэтиленгликоль), на хроматоне N-AW-HMDS или 10 % ПЭГА (полиэтиленгликольадипинат) на хроматоне N-AW, и последующем анализе с применением пламенно-ионизационного детектора в изотермическом режиме. Время выполнения измерений без учета отбора проб составляет 30 минут.

Массовую концентрацию стирола этой методикой определяют в диапазоне от 2,0 мг/м³ до 80,0 мг/м³ с относительной погрешностью измерения 19 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Диапазон определения массовой концентрации акрилонитрила составляет от 1,5 мг/м³ до 650,0 мг/м³, относительная погрешность измерения не превышает 16 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ во всем диапазоне измеряемых концентраций.

В промышленных выбросах цеха по производству кетонов и органических кислот необходимо контролировать общее содержание органических веществ. Допускается проводить контроль суммы органических веществ в пересчете на метан.

Разработанная методика хроматографического определения суммы органических веществ основана на том, что молекулы органических соединений при введении их в водородное пламя легко ионизируются, в результате чего резко возрастает электропроводность пламени. Изменение величины фонового тока при введении органических веществ в пламя лежит в основе количественных определений с использованием пламенно-ионизационного детектора. Рост электропроводности пламени в результате ионизации прямо пропорционален количеству органического вещества, поступившего в пламя.

В данной методике принято, что изменение величины фонового тока прямо пропорционально числу атомов углерода, содержащихся в молекулах органических веществ. Это позволило при анализе суммы органических веществ показания прибора выражать в эквивалентном количестве контрольного вещества – метана.

Методика применима для определения суммы органических веществ в диапазоне от $0,5 \text{ мг/м}^3$ до 1042 мг/м^3 , относительная погрешность измерений не превышает 16 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ во всем диапазоне измеряемых концентраций. Время выполнения измерений с учетом отбора проб составляет 60 минут.

Для определения массовой концентрации метана и оксида углерода в выбросах цехов производства уксусной кислоты и аммиака разработана методика, основанная на разделении метана и оксида углерода в хроматографической колонке, заполненной сорбентом: молекулярными ситами NaX, активированным углем марки СКГ, полисорб-1 или порпаком R с последующей конверсией оксида углерода до метана на катализаторе в реакторе гидрирования и дальнейшем хроматографировании метана с применением пламенно-ионизационного детектора.

Методика применима для определения массовых концентраций метана от $0,6 \text{ мг/м}^3$ до 7000 мг/м^3 , оксида углерода – от $0,11 \text{ мг/м}^3$ до 3200 мг/м^3 , относительная погрешность измерения не превышает 20 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ во всем диапазоне измеряемых концентраций. Время хроматографирования пробы – 20 минут. Присутствие в анализируемых газах диоксида углерода не препятствует определению метана и оксида углерода.

В основу методики выполнения измерений массовой концентрации органических кислот в пересчете на муравьиную кислоту положен фотометрический метод. Метод основан на том, что при взаимодействии карбоновых кислот с метанолом в присутствии серной кислоты образуются метиловые эфиры, которые в щелочной среде с гидроксиламином образуют гидроксаматы; последние при взаимодействии с хлоридом железа в кислой среде переходят в железо-гидроксаматные комплексы,

окрашивающие раствор в желто-бурый цвет. Измерение оптической плотности окрашенных растворов проводят при длине волны $\lambda = 490 \text{ нм}$.

Диапазон измерения массовой концентрации органических кислот в пересчете на муравьиную кислоту составляет от $6,0 \text{ мг/м}^3$ до 20 мг/м^3 , относительная погрешность измерения не превышает 25 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ во всем диапазоне измеряемых концентраций. Время, необходимое для отбора, подготовки проб и проведения измерений, составляет 2,5 часа. Методика разработана для контроля промышленных выбросов цеха производства кетонов и органических кислот.

Для определения гидразина в выбросах цехов по производству аммиака и уксусной кислоты использован фотометрический метод, основанный на взаимодействии гидразина с N-диметиламинобензальдегидом с образованием азина, который в кислой среде окрашивает раствор в желтый цвет. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$. Диапазон определения гидразина составляет от $0,05 \text{ мг/м}^3$ до $1,2 \text{ мг/м}^3$ с относительной погрешностью измерений, не превышающей $\pm 25 \%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ во всем диапазоне измеряемых концентраций. Время, необходимое для отбора и подготовки проб, а также проведения измерений, составляет 80 минут.

Методики разработаны и аттестованы в соответствии с требованиями [9] и 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 методиках описаны процедуры отбора и подготовки проб к анализу, условия хранения проб, способы приготовления аттестованных газовых смесей и растворов, построение градуировочных графиков, алгоритм выполнения измерений и обработки результатов измерений.

Используемые в методиках единицы измерений соответствуют требованиям [10].

Аттестация МВИ проведена по данным активного эксперимента, проведенного сотрудниками сектора аналитических работ научного центра ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот».

Отбор проб осуществлялся в соответствии с [11]. Выбирался вид газовой пипетки или поглотительного сосуда; количество точечных проб, отбираемых за 20-минутный интервал; объемный расход газа; общий объем анализируемого газа или раствора; аликвотная часть анализируемого раствора.

Оценка показателей точности измерений при аттестации МВИ выполнена в соответствии с [2, 9, 7, 12].



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 тридцати серий по два параллельных измерения концентрации определяемого органического вещества в аттестованной смеси.

На основании полученных результатов (после их проверки на соответствие с помощью *t*-критерия Стьюдента и критерия Кохрена) рассчитаны средние квадратические отклонения (СКО) части случайной погрешности σ_r , характеризующей сходимость измерений, и СКО случайной погрешности $\sigma_{R\bar{x}}$, характеризующей воспроизводимость измерений, а также систематическая погрешность метода измерений (с учетом погрешности приготовления аттестованной смеси $\theta_{\text{ан}}$). Затем с помощью метода наименьших квадратов установлены функциональные зависимости характеристик случайной погрешности измерений от определяемой концентрации для всех веществ. Адекватность этих зависимостей экспериментальным данным проверена с помощью *t*-критерия Стьюдента.

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

На основе установленных зависимостей определены значения σ_r и $\sigma_{R\bar{x}}$, соответствующие серединам поддиапазонов, которые приняты постоянными в пределах соответствующих поддиапазонов.

В качестве СКО случайной погрешности измерений выбрано 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 газовых смесей.

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации загрязняющих веществ получены путем построения композиции распределений случайных и систематических погрешностей в соответствии с [13].

Для каждого поддиапазона измерений в соответствии с [14] и [6] 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;

$D_{2 \text{ отн}}$ – допускаемое относительное расхождение между результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (при доверительной вероятности $P = 0,95$) – для контроля воспроизводимости результатов измерений;

$K_{\text{отн}}$ – допускаемое относительное отклонение значения массовой концентрации вещества в образце для градуировки, полученного при контроле стабильности градуировочной характеристики, от его аттестованного значения (при доверительной вероятности $P = 0,95$) – для контроля стабильности градуировочной характеристики;

$K_{\text{потн}}$ – допускаемое относительное отклонение среднего значения массовой концентрации вещества в контрольном образце от его аттестованного значения – для контроля правильности результатов анализа.

Расчеты по данным активного эксперимента показали, что границы относительной погрешности результатов измерений массовой концентрации органических веществ, загрязняющих атмосферу, находятся в интервале от 16 % до 25 %, т.е. не превышают требований [15].

ВЫВОДЫ

Разработанные и аттестованные МВИ могут быть рекомендованы аналитическим службам предприятия для применения при выполнении измерений в сфере действия государственного метрологического надзора и контроля.

Внедрение данных МВИ будет способствовать улучшению качества контроля содержания органических веществ в организованных выбросах промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха на ЗАО «Северодонецкое объединение Азот».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-1:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 1. Основні положення та визначення.
2. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання.
3. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-3:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 3. Проміжні показники прецизійності стандартного методу вимірювання.
4. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-4:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 4. Основні методи визначення правильності стандартного методу вимірювання.

5. **ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-5:2005.** Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 5. Альтернативні методи визначення прецизійності стандартного методу вимірювання.
6. **ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-6:2005.** Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 6. Використання значень точності на практиці.
7. **ДСТУ-Н РМГ 61:2006.** Метрологія. Показники точності, правильності, прецизійності методик кількісного хімічного аналізу. Методи оцінювання (РМГ 61-2003, IDT).
8. **РМГ 60-2003.** Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
9. **ГОСТ 8.010-99 ГСИ.** Методики выполнения измерений. Основные положения.
10. **ДСТУ 3651.1-97.** Метрологія. Одиниці фізичних величин. Похідні одиниці фізичних величин міжнародної системи одиниць та позасистемні одиниці. Основні поняття, назви та позначення.
11. **КНД 211.2.3.063-98.** Охрана навколишнього природного середовища та раціональне використання природних ресурсів. Метрологічне забезпечення. Відбір проб промислових викидів. Інструкція.
12. **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.
13. **ГОСТ 8.207-76.** Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
14. **КНД 211.2.4.062-97.** Керівний нормативний документ. Охрана 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.
15. **РД 52.04.59-85.** Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания.

Поступила в редакцію 08.02.2010

Розроблено та аттестовано п'ять методик виконання вимірювань масової концентрації органічних речовин в організованих викидах стаціонарних джерел забруднення атмосферного повітря виробництв ЗАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот». Розраховано нормативи контролю погрешності результатів вимірювань.

Five techniques for measuring mass concentration of organic substances in organized emissions from stationary points at CJJSC "Severodonetsk Azot Association" were prepared and certified. Control standards of measurement error were determined.