

7. Василенко Ю.Г. Экологический контроль органических загрязнителей (нефтепродуктов, жиров и НПAB) в водных объектах. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.sibecopribor.ru/pub_eco_control_vod.html.

УДК 628.3:661.185.1:66-914

Е.П. Свиридова, А.Г. Ремишевская (ГУ «НИОХИМ»)

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Наведено результати дослідження характеристик похибки методики виконання вимірювань масової концентрації аніонних поверхнево-активних речовин (АПAB) в стічних водах підприємств для всього зазначеного в методиці діапазону вимірюваного компонента. Характеристики випадкової і систематичної методичної похибки визначалися експериментально. Отримані значення оцінок характеристик похибки досліджуваної методики виявилися менше нормованих за ГОСТ 27384 значень у всьому діапазоні вимірювань. Розроблена НІОХІМом методика була запропонована для визначення масової концентрації АПAB в стічних водах підприємств.

Приведены результаты исследования характеристик погрешности методики выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПAB) в сточных водах предприятий для всего указанного в методике диапазона измеряемого компонента. Характеристики случайной и систематической методической погрешности определялись экспериментально. Полученные значения оценок характеристик погрешности исследуемой методики оказались меньше нормируемых ГОСТ 27384 значений во всем диапазоне измерений. Разработанная НИОХИМом методика была предложена для определения массовой концентрации АПAB в сточных водах предприятий.

The results of the study error characteristics of mass concentration of anionic surfactants in wastewater enterprises for the entire range of the method of the measured component. Characteristics of the random and systematic methodological errors were determined experimentally. The values obtained estimates of error characteristics studied were less standardized methods GOST 27384 values in the entire measurement range. Designed NIOCHIM technique has been proposed to determine the mass concentration of anionic surfactants in sewage plants.

Ключевые слова: сточные воды, анионные поверхностно-активные вещества (АПAB), случайная погрешность, систематическая погрешность.

В настоящее время для всех промышленных предприятий и организаций, сбрасывающих производственные сточные воды в городскую канализационную сеть, устанавливаются требования по количеству и составу отводимых сточных вод, что требует осуществления постоянного лабораторного контроля за их составом.

Органические вещества, такие как ПАВ, относятся к особой группе органических загрязнителей, отличающихся опасными биологическими свойствами: высокой токсичностью и стойкостью к биоразложению в окружающей среде. В связи с этим проблема контроля загрязнения природных вод и промышленных стоков ПАВ является одной из острейших задач в области охраны окружающей среды [1].

В зависимости от природы и структуры гидрофильной части молекул СПАВ делятся на классы: анионоактивные (АПАВ), катионоактивные (КПАВ), неионогенные (НПАВ). Наибольший интерес представляют АПАВ: алкилсульфат натрия, алкилсульфонат натрия, сульфонол и др. Анионоактивные вещества включают две основные группы соединений, отличающиеся химическим составом: алкилсульфаты – сложные эфиры спиртов и серной кислоты, алкилсульфонаты – соли соответствующих сульфокислот.

Для исследования характеристик погрешности методики были выбраны и проанализированы предприятия, в сточных водах которых содержание АПАВ находится в широком диапазоне. Известно несколько методов определения АПАВ: флуоресцентный (флюорат-02), спектрофотометрический, атомно-абсорбционный, фотоколориметрический [2]. Учитывая приборное оснащение контролируемых предприятий, наиболее целесообразным является использование фотоколориметрического метода, который обуславливает достаточно высокую чувствительность, избирательность и сравнительно высокую точность.

С целью обеспечения достоверности и требуемой точности измерения массовой концентрации АПАВ в сточных водах предприятий г. Харькова, было проведено исследование характеристик погрешностей разработанной НИОХИМом методики [3].

Исследования проводились на основе разработанной нами и утвержденной руководством ГКП «Харьковкоммуночиствод» программы определения характеристик погрешности, предусматривающей исследования по оценке предела допускаемого значения суммарной погрешности по исследуемой МВИ (или характеристик составляющей погрешности и сравнение их с нормируемыми значениями) [4], а также уточнение указанных в методике значений допускаемых расхождений между результатами параллельных определений. Согласно разработанной НИОХИМом методики выполнения измерений (МВИ) концентрации АПАВ нами выбран фотоколориметрический метод с использованием метиленового синего. Этот метод основан на образовании растворимого в хлороформе окрашенного соединения анионоактивных веществ с основным красителем метиленовым синим. Это соединение экстрагируют в щелочной среде, промывают кислым раствором метиленовой сини. Согласно литературным данным [5] измерение оптической плотности образуемого хлороформного экстракта проводят при длине волны 650 нм. Нами сняты кривые светопоглощения водного раствора метиленового синего и хлороформного экстракта образующегося окрашенного соединения. Кривые представлены на рис.1 и подтверждают имеющиеся литературные данные. Применение приведенной методики дает возможность обеспечить выполнение измерений загрязняющих компонентов в диапазоне концентраций и обеспечить требуемую точность измерений при аналитическом контроле состава сточных вод.

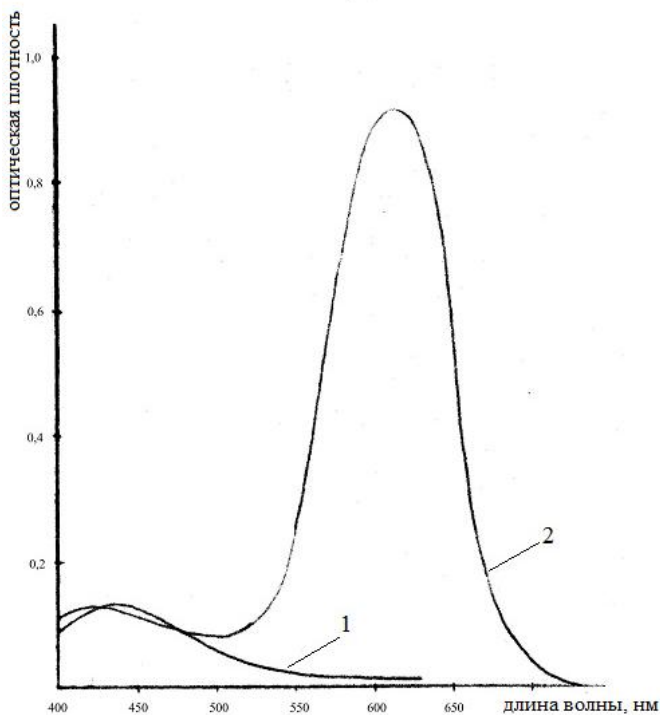


Рис. 1 Кривые светопоглощения раствора метиленовой сини и хлороформного экстракта АПАВ с реагентом. 1-раствор метиленовой сини; 2-хлороформный экстракт АПАВ с метиленовой синью.

Результаты по исследованию случайной погрешности методики определения анионоактивных СПАВ в диапазоне от 0,25 мг/дм³ до 3,50 мг/дм³ приведены в табл. 1. Проверка по критерию Кохрена показала однородность относительных значений среднего квадратического отклонения в диапазоне от 0,25 мг/дм³ до 3,50 мг/дм³. Объединенные оценки значения среднего квадратического отклонения составила $S(\Delta^\circ) \cdot 100/c = 2,8\%$ ($f = 88$).

Таблица 1

Определение случайной составляющей погрешности методики определения массовой концентрации АПАВ в сточных водах, мг/дм³

Результаты параллельных определений			Среднее арифметическое значение	Среднее квадратичное отклонение	Объединенная оценка
0,285	0,273	0,292	0,283	0,0096	
0,283	0,294	0,278	0,285	0,0082	
0,285	0,293	0,297	0,292	0,0061	
0,302	0,296	0,290	0,296	0,0060	
0,310	0,326	0,338	0,325	0,0140	
0,330	0,342	0,323	0,332	0,0096	
0,350	0,331	0,338	0,339	0,0096	
0,365	0,378	0,370	0,371	0,0066	
0,379	0,391	0,360	0,376	0,0160	

0,530	0,515	0,506	0,517	0,0120
0,571	0,560	0,582	0,571	0,0110
0,563	0,571	0,580	0,571	0,0085
0,653	0,640	0,626	0,640	0,0140
0,718	0,710	0,702	0,710	0,0080
0,717	0,702	0,710	0,710	0,0075
0,721	0,710	0,715	0,715	0,0055
0,730	0,721	0,716	0,722	0,0071
0,732	0,721	0,712	0,722	0,0100
0,741	0,728	0,717	0,729	0,0120
0,760	0,742	0,729	0,744	0,0160
0,762	0,750	0,744	0,752	0,0092
0,782	0,796	0,771	0,783	0,0130
0,879	0,892	0,883	0,885	0,0067
0,875	0,862	0,888	0,875	0,0130
0,893	0,871	0,885	0,883	0,0110
0,975	0,963	0,958	0,965	0,0087
0,984	1,092	0,993	1,023	0,0600
1,110	1,030	0,950	1,030	0,0800
1,400	1,387	1,293	1,360	0,0580
1,510	1,483	1,494	1,496	0,0140
1,530	1,556	1,482	1,523	0,0380
1,804	1,791	1,778	1,791	0,0130
1,900	1,862	1,799	1,854	0,0510
1,914	1,808	1,850	1,857	0,0530
1,951	1,968	1,976	1,965	0,0130
2,487	2,514	2,462	2,488	0,0260
2,531	2,489	2,498	2,506	0,0220
2,521	2,483	2,514	2,506	0,0200
3,050	2,960	2,700	2,903	0,1810
2,994	2,865	2,897	2,919	0,0670
2,976	2,857	2,932	2,922	0,0600
3,040	2,910	2,830	2,927	0,1050
2,988	2,846	3,001	2,945	0,0860
3,100	2,890	2,940	2,977	0,1090
3,100	3,000	3,270	3,120	0,1400

Для оценки характеристик случайной погрешности было выполнено по несколько параллельных определений в каждой из исследуемых проб сточной воды и по исходной сточной воде с добавками стандартного раствора анализируемого компонента. Размер добавок стандартного раствора анализируемого компонента выбирался с учетом следующих требований: добавки должны охватывать весь измеряемый по методике диапазон, суммарное значение концентрации компонента в пробе с добавкой стандартного раствора не должно превышать предельного значения соответствующего значению концентрации компонента в последней точке градуировочного графика, концентрация введенной добавки должна составлять не менее половины значения концентрации анализируемого компонента в исходной пробе. Исходя из этих соображений, в исходные пробы анализируемых сточных вод были введены добавки стандартных растворов компонента следующих концентраций (мг/дм³): 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0. Добавки вводились таким образом, чтобы погрешность от приготовления раствора и введения добавки была не значимой по

сравнению с оцениваемой погрешностью МВИ. Данные для расчета систематической погрешности приведены в табл 2.

Значения разности $C - C_i$ оказались по t – критерию незначимо отличающимися от нуля и поэтому $M(\Delta c) = 0$. Средние квадратичные квадратические отклонения $S_i(\Delta c)$ оказались однородными. Объединенная оценка среднего квадратичного отклонения составила $S(\Delta c) = 0,0370$ ($f = 14$).

Значение отношения $\theta/(S(\Delta^0)/\sqrt{n})$ для всех добавок, за исключением добавок $0,2 \text{ мг/дм}^3$, оказались больше 0,8 и меньше 8, а для добавки $0,2 \text{ мг/дм}^3$ – больше 8. Значения суммарной погрешности были рассчитаны по соответствующим формулам.

Систематическая погрешность методики определения СПАВ в сточных водах, г/дм^3

Концентрация в пробе без добавки	Концентрация введенной добавки	Концентрация в пробе с добавкой	Найденное значение добавки	Оценка систематической погрешности	Статистические характеристики погрешности		Объединенные оценки	
					математическое ожидание	среднее квадратич. отклонение	математическое ожидание	среднее квадратич. отклонение
0,107	0,2	0,283	0,176	-0,024	-0,018 не знач.	0,0053 f=2	0	$S(\Delta c) = 0,0370$ f=14
0,185		0,371	0,186	-0,014				
0,146		0,332	0,184	-0,016				
0,325	0,4	0,710	0,385	-0,015	-0,019 не знач.	0,0047 f=2		
0,376		0,752	0,376	-0,024				
0,339		0,722	0,383	-0,017				
0,722	0,8	1,496	0,774	-0,026	-0,055 не знач.	0,0270 f=2		
0,640		1,360	0,720	-0,080				
0,783		1,523	0,740	-0,060				
0,722	1,2	1,854	1,132	-0,068	-0,045 не знач.	0,0250 f=2		
0,640		1,791	1,151	-0,049				
0,783		1,965	1,182	-0,018				
1,030	1,6	2,488	1,458	-0,142	-0,106 не знач.	0,0430 f=2		
1,023		2,506	1,483	-0,117				
0,965		2,506	1,541	-0,059				
1,030	2,0	2,922	1,892	-0,108	-0,080 не знач.	0,0500 f=2		
1,023		2,919	1,896	-0,104				
0,965		2,945	1,980	-0,020				
0,107	3,0	2,927	2,820	-0,180	-0,210 не знач.	0,0620 f=2		
0,185		2,903	2,718	-0,282				
0,146		2,977	2,831	-0,169				
0,107	0,2	0,283	0,176	-0,024	-0,018 не знач.	0,0053 f=2	0	$S(\Delta c) = 0,0370$ f=14
0,185		0,371	0,186	-0,014				
0,146		0,332	0,184	-0,016				
0,325	0,4	0,710	0,385	-0,015	-0,019 не знач.	0,0047 f=2		
0,376		0,752	0,376	-0,024				
0,339		0,722	0,383	-0,017				

0,722	0,8	1,496	0,774	-0,026	-0,055 не знач.	0,0270 f=2		
0,640		1,360	0,720	-0,080				
0,783		1,523	0,740	-0,060				
0,722	1,2	1,854	1,132	-0,068	-0,045 не знач.	0,0250 f=2		
0,640		1,791	1,151	-0,049				
0,783		1,965	1,182	-0,018				
1,030	1,6	2,488	1,458	-0,142	-0,106 не знач.	0,0430 f=2		
1,023		2,506	1,483	-0,117				
0,965		2,506	1,541	-0,059				
1,030	2,0	2,922	1,892	-0,108	-0,080 не знач.	0,0500 f=2		
1,023		2,919	1,896	-0,104				
0,965		2,945	1,980	-0,020				
0,107	3,0	2,927	2,820	-0,180	-0,210 не знач.	0,0620 f=2		
0,185		2,903	2,718	-0,282				
0,146		2,977	2,831	-0,169				

Предельное значение суммарной погрешности $\Delta_{\text{пред}}$ МВИ в диапазоне от 0,25 мг/дм³ до 3,50 мг/дм³ составило 0,10 мг/дм³.

Значения допустимого расхождения между результатами параллельных определений, рассчитанное с использованием данных по оценке $S(\Delta^\circ)$ в интервале от 0,25 мг/дм³ до 3,50 мг/дм³, составило $\pm 10\%$.

Таким образом, полученные в результате проведенных исследований и расчетов значения суммарной погрешности методики составили 10 %, что не превышает указанного в ГОСТ 27384 [6] допустимого значения относительной погрешности измерения массовой концентрации АПАВ в сточных водах (30%), поэтому данная методика пригодна для определения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ.

Литература

1. Перевощикова Н.Б., Азиатцева Ю.А. Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://vestnik.udsu.ru/2010/2010-042/vuu_10_042_07.pdf
2. Перелік методик виконання вимірювань (визначень) складу та властивостей проб об'єктів доквілля, викидів, відходів і скидів, тимчасово допущених до використання Мінекоресурсів України. – Київ, 2003.
3. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества / В.В. Налимов – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – 216 с.
4. Аналитический контроль за содержанием поверхностно-активных веществ в различных объектах окружающей среды. Доклады 2-й школы-семинара. – Белгород, 1991.
5. МИ 1317-86 Методические указания ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.
6. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.