

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗ(а)ПИРЕНА В ГАЗОПЫЛЕВЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ю.М.Малых, Л.И.Белых, А.Н.Смагунова, Е.Н.Коржова, Э.Э.Пензина, В.А.Козлов
Иркутский государственный университет
664003, Иркутск, К.Маркса, 1
smagunova@mail.ru, rfa@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2001 г.

Разработаны две методики определения бенз(а)пирена (Б(а)П) в экстрактах проб газопылевых потоков из организованных источников загрязнения атмосферы с помощью метода низкотемпературной люминесценции, одна из которых включает этап очистки экстракта Б(а)П от мешающих примесей. Оценены характеристики сходимости, воспроизводимости и правильности результатов анализа. Методики испытаны при определении Б(а)П в пробах выбросов в атмосферу производств теплоэнергетики, алюминия, строительных материалов, нефтехимии, а также отопительных систем. Содержание Б(а)П в экстрактах этих проб изменялось от 0,5 до 55000 нг.

METROLOGICAL INVESTIGATIONS OF BENZO(a)PYRENE DETERMINATION METHODS IN INDUSTRIAL EMISSIONS FROM FIXED SOURCES BY LOW-TEMPERATURE LUMINESCENCE
Yu.M. Malых, L.I. Belykh, A.N. Smagunova, E.N. Korzhova, E.E. Penzina, W.A. Kozlov

The benzo(a)pyrene determination methods in atmospheric pollution emissions from fixed sources by the low-temperature luminescence were metrologically worked out. These methods were used for the benzo(a)pyrene control in industrial emissions of the fuel-energy, aluminium, building, petrochemical industries, and also heating systems. The benzo(a)pyrene content in extracts of these samples was changed from 0,5 to 55000 ng.

Малых Юлия Михайловна – аспирант кафедры физических методов анализа Иркутского госуниверситета.

Область научных интересов: аналитическая химия, экология, метрология.

Автор 10 опубликованных работ.

Белых Лариса Ивановна – старший научный сотрудник НИИ биологии при Иркутском госуниверситете, кандидат химических наук.

Область научных интересов: экология, метрология, аналитическая химия.

Автор более 80 опубликованных работ.

Смагунова Антонина Никоновна – заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор технических наук, профессор Иркутского госуниверситета.

Область научных интересов: аналитическая химия, рентгеноспектральный анализ, контроль технологических процессов, экология, метрология.

Автор около 300 опубликованных работ.

Коржова Елена Николаевна – старший научный сотрудник Института нефте- и угле-химического синтеза при Иркутском госуниверситете, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, экология, метрология.

Автор более 50 опубликованных работ.

Пензина Эмилия Эдуардовна – ведущий научный сотрудник НИИ прикладной физики при Иркутском госуниверситете, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: люминесценция, экология.

Автор более 100 опубликованных работ.

Козлов Владимир Алексеевич – старший научный сотрудник, директор Института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском госуниверситете, кандидат технических наук.

Область научных интересов: экология, метрология.

Автор около 50 опубликованных работ.

ВВЕДЕНИЕ

Обзор современного состояния эколого-аналитического контроля различных объектов окружающей среды обозначил слабую разработку мет-

рологии анализа атмосферного воздуха и промышленных выбросов на содержание в них таких приоритетных загрязняющих веществ, как полициклические ароматические углеводороды

(ПАУ), хлорорганические соединения [1-4]. Особенностью контроля данных объектов является невозможность получения параллельных проб, гарантированно имеющих одинаковые физико-химические свойства. В этих условиях достаточно сложно оценить метрологические характеристики сходимости и воспроизводимости. Выявление систематической составляющей погрешности результатов анализа затрудняет отсутствие стандартных образцов состава, адекватных по своим свойствам анализируемым пробам.

Целью настоящей работы являются метрологические исследования методики выполнения измерений (МВИ) содержания бенз(а)пирена (Б(а)П) в пробах газопылевых потоков (ГПП) из организованных источников загрязнения атмосферы (ОИЗА) с помощью метода низкотемпературной люминесценции (НТЛ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами анализа являлись реальные пробы ГПП из ОИЗА технологических процессов производств теплоэнергетики, строительных материалов, алюминия, нефтехимии, а также отопительных систем. Газопылевые выбросы, представляющие продукты сгорания, выделения, деструкции, синтеза органического топлива и сырья, значительно отличаются по физико-химическому составу и свойствам, уровню содержания Б(а)П [5].

Источниками теплоэнергетики и отопительных систем были домовые печи, котлы разной производительности, технологии сжигания угля, дров, мазута. В производстве алюминия (АО "ИрК-АЗ-СУАЛ", г. Шелехов, Иркутская обл.) контролировали выбросы цехов электролизного и анодной массы. На заводах производства стройматериалов оценивали загрязнение атмосферы установками асфальто-бетонными и вспученного перлита. Для нефтехимического производства (АО "АНХК", г. Ангарск, Иркутская обл.) анализировали ГПП из установок сжигания и переработки газа, мазута, кокса.

Отбор проб проводили по схемам, предложенным в методиках [6-11] и включающим аспирацию определенного объема (0,01...0,5 м³) ГПП через сорбционные средства, которые улавливали твердые частицы с помощью фторопластовой стружки или стекловолокна, аэрозоли - фильтрами АФАС-ПАУ ("Новопор", Новороссийск, Россия), пары - н-гексаном. Аэродинамические параметры выбросов и скорость отбора проб ГПП определяли согласно рекомендациям, данным в работах [11-14]. При этом использовали комплект оборудования конструкции НИИОГАЗ: необогревае-

мая заборная трубка длиной 1 м со сменными стеклянными патронами или наконечниками, фильтродержатель (ТУ 95.72.05-77), калиброванные диафрагмы с реометром (ГОСТ 9932-75). Время отбора проб измеряли секундомером типа "Агат" (Златоуст, Россия). В некоторых случаях применяли прибор для измерений давлений, температуры, расхода выбросов в условиях изокинетичности - "Китой-М" (ТУ 4213-015-00202904-95, ОКБА, Ангарск, Россия). В качестве побудителя расхода газа использовали аспиратор типа М 822 (объединение "Красногвардеец", С.-Петербург, Россия). Пробы отбирали в период 1992-1999 гг. и анализировали их с помощью метода НТЛ.

Методика анализа включала подготовку проб путем высушивания сорбционных материалов при 30-40°C, экстракционного выделения из них Б(а)П н-гексаном на ультразвуковой установке ("Серьга-02", Россия) в течение 15 минут. Первую экстракцию проводили н-гексановыми смывами с внутренних поверхностей всех элементов заборной установки и растворами из поглотителей. Далее эту процедуру повторяли новой порцией растворителя 1-3 раза до прекращения свечения экстракта при УФ-облучении с помощью фильтра УФС-3. Экстракты объединяли, фильтровали через бумажный фильтр (синяя лента). Полученные растворы, имеющие низкие содержания Б(а)П и интенсивный "диффузионный фон" в спектрах люминесценции (более 70 % по сравнению с аналитическим сигналом), упаривали, а затем чистили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на незакрепленном слое оксида алюминия в системе н-гексан-хлороформ (9:1). Фракцию с Б(а)П ($R_f=0,2-0,7$) элюировали смесью бензол-ацетон (1:1). В последующем изложении методику анализа без этапа очистки экстракта назовем методикой I, а с этапом очистки - методикой II. Из общего объема экстракта (или элюата) для анализа отбирали, как минимум, две аликвоты, в которых оптимальным содержанием Б(а)П является 10-50 нг. Их концентрировали под вакуумом до объема 0,2-0,3 см³. Затем испаряли растворитель под тягой и в сухой остаток вводили н-октан. Измеряли спектр люминесценции Б(а)П этого раствора при температуре 77 К на флуоресцентном спектрофотометре "Hitachi 650-10 S" (Япония). Спектральное разрешение прибора 1,5 нм, воспроизводимость установки длины волны ± 1 нм. Спектр люминесценции Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}}=367$ нм. Интенсивность (I_{403}) его аналитической линии ($\lambda_{\text{из}}=403$ нм) измеряли как высоту пика над уровнем фона со стороны коротких

длин волн, а интенсивность (I_{400}) фона ($\lambda_{\text{ф}}=400$ нм) - как высоту над линией "темнового" тока. В качестве аналитического параметра использовали отношение I_{403}/I_{400} . Количественное определение Б(а)П проводили с помощью способа добавок определяемого компонента, который вводили в виде н-октанового раствора, приготовленного на основе ГСО. Влияние бенз(к)флуорантена на аналитическую линию Б(а)П ($\lambda_{\text{ан}}=403$ нм) учитывали с помощью селективного возбуждения спектра мешающего компонента ($I_{\text{пр } 310}$) излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}}=310$ нм с последующим введением поправки в интенсивность аналитической линии Б(а)П [15].

Химические реактивы. Растворители н-октан марки "ч", н-гексан марки "ч" или "чда", ацетон "чда" предварительно чистили путем двойной перегонки на рефракционной колонке. Чистоту н-октана и н-гексана контролировали на спектрофлуориметре: на уровне шума должны отсутствовать аналитические линии в области 400-405 нм. В противном случае очистку повторяли, проводя обработку растворителей смесью азотной и серной кислот, далее смесью перманганата калия в 10%-ной серной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой, сушкой над хлористым кальцием и перегонкой на колонке. Бензол марки "х.ч.", хлороформ "медицинский" использовали без очистки. Растворы Б(а)П в н-октане и н-гексане, используемые в способе добавок при анализе и при проверке правильности, готовили путем разбавления ГСО состава раствора Б(а)П в н-гексане (ГСО 7064-93, ГСО 7515-98).

Каждую партию используемых реактивов и материалов контролировали, анализируя холостую пробу.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Оценка сходимости. Специфика отбора проб организованных выбросов в атмосферу не позволяет получать идентичные по физико-химическому составу образцы. Поэтому при проведении анализа из каждой пробы получали экстракт (элюат). Эти растворы делили на части и практически одновременно анализировали с помощью исследуемой методики, т.е. параллельные определения Б(а)П имеют один общий этап анализа - экстракцию или экстракцию и очистку его из материала анализируемой пробы, остальные этапы анализа проводились независимо. При организации текущего оперативного контроля качества аналитической процедуры возможно будет только сопоставлять результаты (двух, трех) определений Б(а)П в экстракте (элюате) одной про-

бы, поэтому оценку характеристики сходимости целесообразно рассчитывать по этим данным. В этом случае точечная оценка сходимости (относительное стандартное отклонение (ОСО), $S_{\text{рек}}$) будет зависеть от стабильности условий концентрирования экстракта (элюата), введения добавки Б(а)П и измерения аналитических сигналов.

Путем статистической обработки архивных данных рабочих журналов вначале рассчитывали значения $S_{\text{рек}}$ отдельно для каждого типа производства: алюминия - 78 проб, строительных материалов - 38 проб, нефтехимии - 68 проб, теплоэнергетики и отопительных систем - 75 проб. Содержание Б(а)П (\bar{X}_j) в экстрактах проб изменялось для алюминиевого производства от 15 до 55000 нг; источников теплоэнергетики - от 0,5 до 250 нг; для производства строительных материалов - от 15 до 1200 нг; для нефтехимического производства - от 4 до 100 нг. Широта указанных диапазонов обусловила необходимость пробы каждого производства группировать по k классам (поддиапазоны) с содержанием Б(а)П (нг): I - 0,5-10; II - 10-100; III - 100-500; IV - 500-1000; V - более 1000. Внутри каждого поддиапазона значение \bar{X}_j изменялось в 2-20 раз, поэтому при расчете дисперсии $S_{\text{рек}}^2$ вместо $(X_j - \bar{X}_j)$ использовали относительное отклонение: $\delta_{ij} = (X_j - \bar{X}_j) / \bar{X}_j$.

Сравнение по F -критерию дисперсий $S_{\text{рек},k}^2$ (табл. 1), принадлежащих соседним поддиапазонам массы Б(а)П, показало однородность для алюминиевого производства всех дисперсий ($\bar{S}_{\text{рек}}^2 = 0.051$ при $f=78$), для производства строительных материалов - дисперсий $S_{\text{рек,IV}}^2$ и $S_{\text{рек,V}}^2$ ($\bar{S}_{\text{рек}}^2 = 0.061$ при $f=30$), для теплоэнергетики - $S_{\text{рек,IV}}^2$ и $S_{\text{рек,III}}^2$ ($\bar{S}_{\text{рек}}^2 = 0.078$ при $f=45$).

При критическом рассмотрении данных, приведенных в табл. 1, можно предположить, что оценки сходимости результатов анализа проб теплоэнергетики, алюминиевого и строительного производств слабо зависят от их типа, а значительно зависят от концентрации Б(а)П. Поэтому результаты определения Б(а)П, относящиеся к указанным производствам, объединили по поддиапазонам (табл. 2). Пробы диапазона I представлены только выбросами предприятий теплоэнергетики, IV и V - предприятиями производств алюминия и строительных материалов, поддиапазоны II и III представлены тремя указанными производствами. Сравнение дисперсий $\bar{S}_{\text{рек}}^2$, рассчитанных для разных производств по критериям Бартлета и Фишера, показало их однородность, что позволило усреднить последние. При дальнейшем сравнении средних дисперсий, относящихся к соседним поддиапазонам, убедились в однород-

ности дисперсий для проб III, IV и V поддиапазонов, а для остальных поддиапазонов – в неоднородности (табл.2). Постоянство характеристики сходимости ($OSO, S_{сх} = 5,7\%$) для проб с содержа-

нием Б(а)П от 100 до 55000 нг обусловлено взятием аликвот с такой массой Б(а)П, которая обеспечивает оптимальные условия измерения сигнала на используемой нами аппаратуре.

Таблица 1

Оценка сходимости $S_{сх}$ определения бенз(а)пирена в экстрактах проб

Производство	Диапазон содержания, нг	Число степеней свободы f	$S^2_{сх} \cdot 10^2$	Проверка однородности дисперсий (критерий Фишера F)	$\bar{S}_{сх}, \% (f)^*$
Методика I 1. Алюминиевое	II-10-100	7	0,2719	$F_{II,III}=1,1 < F(0,05;41;7)=3,2$ $F_{III,IV}=1,8 < F(0,05;41;7)=3,2$	
	III-100-500	41	0,2925	$F_{IV,V}=1,4 < F(0,05;23;7)=3,4$	
	IV-500-1000	7	0,1609	$F_{II,III,IV}=1,8 < F(0,05;48;7)=3,2$	
	V-1000-55000	23	0,2198	$F_{II,III,IV,V}=1,2 < F(0,05;55;23)=1,8$	5,1 (78)
2. Строительное	II-10-100	8	1,2589	$F_{II,III}=4,6 > F(0,01;8;16)=3,9$	11,2 (8)
	III-100-500	16	0,2748	$F_{III,IV}=1,7 < F(0,05;14;16)=2,4$	6,1 (30)
	IV-500-1000	14	0,4784	$F_{II,III,IV}=3,4 > F(0,01;8;30)=3,2$	
3. Теплоэнергетика	I-0,5-10	30	1,5321	$F_{I,II}=2,4 > F(0,01;30;29)=2,1$	12 (30)
	II-10-100	29	0,6514	$F_{II,III}=1,3 < F(0,05;29;16)=2,2$	7,8 (45)
	III-100-250	16	0,5164	$F_{I,II,III}=2,5 > F(0,01;30;45)=2,0$	
Методика II 4. Нефтехимия	4-10	22	2,2275		15 (22)
	10-100	46	0,9082	$F=2,5 > F(0,01;22;46)=2,3$	9,5 (46)

* В скобках указано число степеней свободы f.

Зависимость $S_{сх}$ от содержания Б(а)П в пробе ГПП вначале представили в графической форме в виде функций $S_{сх}=f(X)$ и $S_{сх}=f(\lg X)$. Для получения их аналитического выражения с графиков было снято 36 пар значений $S_{сх}$ и X или $S_{сх}$ и $\lg X$. Аппроксимировав указанные функции полиномами, определяли их коэффициенты методом наименьших квадратов. Функцию $S_{сх}=f(X)$ с достаточной степенью точности полиномом описать не удалось (остаточное $OSO, S_{сх}=19\%$), а функция

$S_{сх}=f(\lg X)$ была описана выражением

$$S_{сх} = a_0 + a_1 \cdot \lg X + a_2 \cdot (\lg X)^2 \quad (1)$$

при остаточном $S_{сх}$, равном 2,4%. Учитывая доверительные интервалы дисперсии, можно считать точность описания $S_{сх}=f(\lg X)$ выражением (1) вполне приемлемой. В нашем случае выражение (1) имело следующий вид:

$$S_{сх} = 14,174 - 4,025 \cdot \lg X + 0,478 (\lg X)^2.$$

Таблица 2

Результаты оценки сходимости ($S_{сх}$) определения бенз(а)пирена

Диапазон содержания, нг	Число дисперсий	Критерий Бартлета расч./табл.	Критерий Фишера расч./табл.	$\bar{S}^2_{сх} \cdot 10^2$ (f-число степеней свободы)	Критерий Фишера F	$\bar{S}^2_{сх} \cdot 10^2$ (f-число степеней свободы)	$S_{сх}, \%$
Методика I I-0,5-10	1	-	-	1,5321 (30)	$F_{I,II}=2,2 > F(0,01;30;44)=1,8$	1,5321 (30)	12
II-10-100	3	3,9/6,0	-	0,7014 (44)	$F_{II,III}=2,1 > F(0,01;44;73)=1,5$	0,7014 (44)	8,4
III-100-500	3	1,0/6,0	-	0,3377 (73)	$F_{III,IV}=1,2 < F(0,05;18;73)=1,8$		
IV-500-1000	2	-	3,0/6,5	0,4162 (18)	$F_{III,IV,V}=1,7 < F(0,05;91;26)=1,75$	0,3208 (117)	5,7
V-1000-55000	1	-	-	0,2072 (26)			
Методика II 4-10	-	-	-	-		2,2275 (22)	15
10-100	-	-	-	-		0,9082 (46)	9,5

При оценке сходимости результатов анализа проб выбросов нефтехимического производства, полученных с помощью методики II, диапазон определяемых содержаний Б(а)П был разбит на два поддиапазона. Отметим, что пробы с содержанием Б(а)П менее 4 нг не анализировали, так как это значение соответствует пределу обнаружения методики II. Сравнение по F-критерию дисперсий, рассчитанных для этих поддиапазонов, показало, что они неоднородны (табл. 1).

2. Оценка характеристики воспроизводимости. При определении характеристики воспроизводимости (S_{rn}) применили несколько кос-

венных методов.

2.1. По результатам анализа экстрактов рабочих проб. Для учета влияния временных и субъективных факторов на точность результатов анализа экстракты проб ГПП всех типов производств повторно анализировали исследуемой методикой в условиях воспроизводимости (разное время или разные аналитики). Результаты анализа экстрактов проб группировали по тем же поддиапазнам содержания Б(а)П, что и при оценке величины $S_{r\alpha}$. Рассчитанные для каждого поддиапазона значения $S_{r\alpha}^2$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оценка воспроизводимости (S_{rn}) определения бенз(а)пирена в экстрактах проб

Диапазон содержания, нг	Число степеней свободы f	$S_{r\alpha}^2 \cdot 10^2$	Критерий Фишера F	\bar{S}_{rn} , %, (f)*
I. 0,5-10	21	2,5704	$F_{I,II}=2,2 > F(0,05;21;22)=2,0$	16,0 (21)
II. 10-100	22	1,1511		10,7 (22)
III. 100-500	34	0,5669	$F_{II,III}=2,0 > F(0,05;22;34)=1,9$	
IV. 500-1000	25	0,5721	$F_{III,IV}=1,0 < F(0,05;25;34)=1,7$	7,2 (85)
V. 1000-55000	26	0,4056	$F_{III,IV,V}=1,4 < F(0,05;59;26)=1,7$	

* В скобках указано число степеней свободы f .

Последовательное сравнение по F-критерию дисперсий $S_{r\alpha}^2$ показало, что для III-V поддиапазонов они однородны, а среднее значение ОСО равно $\bar{S}_{r\alpha,III-V}^2 = 0,072$ при $f=85$. Остальные дисперсии $S_{r\alpha}$ неоднородны.

Дисперсия S_{rn}^2 не включает вклада случайной составляющей погрешности (S_{rn}), вносимой на этапе экстракции Б(а)П с нагруженного сорбционного материала, т.е. характеристика (S_{rn}) воспроизводимости результатов анализа проб ГПП на Б(а)П должна определяться из выражения

$$S_{rn} = \sqrt{S_{r\alpha}^2 + S_{r\beta}^2}$$

Для определения величины S_{rn} применили косвенный прием. Учитывая, что одним из носителей Б(а)П в выбросах ГПП являются твердые частицы разной природы, значение S_{rn} оценивали с помощью проб почв, отобранных вблизи источников. При этом планировали эксперимент по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа [16]: после тщательного усреднения и измельчения материала пробы почвы из него брали две навески ($m=2$), назовем их подпробами, и в шифрованном виде отдавали их на анализ исследуемой методикой в условиях сходимости. После экстракции Б(а)П из материала каждой подпробы экстракт делили на 4 части ($n=4$) и определяли в них Б(а)П. Эксперимент был поставлен на большой

группе проб ($k=22$), в экстрактах которых содержание Б(а)П изменялось от 100 до 2000 нг. Такое планирование эксперимента позволило суммарную дисперсию $S_{r\alpha}^2$ разложить на два компонента:

$$S_{r\alpha}^2 = S_{rAB}^2 + S_{r\beta}^2$$

где S_{rAB}^2 - характеризует нестабильность работы аппаратуры и условий упаривания экстрактов; ее значение определяется отклонением от среднего результатов измерения Б(а)П в экстракте, полученном из материала подпробы; $S_{r\beta}^2$ - зависит от расхождения между результатами измерения Б(а)П, полученными для экстрактов подпроб одной пробы.

Для того чтобы сделать выборку результатов измерения однородной, при проведении дисперсионного анализа в качестве переменной использовали величину $Y_{\ell j} = X_{\ell j} / \bar{X}_{\ell}$, где \bar{X}_{ℓ} - средний результат измерения Б(а)П в ℓ -й пробе, где ℓ изменяется от 1 до k ; $X_{\ell j}$ - результат i -го измерения содержания Б(а)П в j -й подпробе ℓ -й пробы. При статистической обработке переменных $Y_{\ell j}$ получили, что $S_{r\beta}$ незначимо на фоне S_{rAB} , несмотря на большое число степеней свободы, по которым определяли сравниваемые дисперсии $f_1=22$ и $f_2=66$, соответственно для большей и меньшей дисперсий. ОСО S_{rAB} равно 6,2 %.

Таким образом, $S_{rn} = S_{r\alpha}$, т.е. значения S_{rn} при-

веденные в табл.3, характеризуют воспроизводимость результатов анализа проб ГПП на Б(а)П.

2.2. По результатам анализа синтетических проб, имитирующих нагруженные материалы. Дополнительные исследования по определению характеристики $S_{\text{в}}$ воспроизводимости результатов анализа провели на синтетических пробах, которыми служили неэкспонированные фильтры АФАС-ПАУ и фторопластовая стружка с нанесенным на них Б(а)П. Для их приготовления на сорбционный материал, помещенный на стеклянную пластину, при помощи градуированной пипетки или дозатора наносили 1 см^3 раствора Б(а)П в н-гексане, полученного разбавлением ГСО. Раствор дозировали медленно, по каплям, распределяя его по всей поверхности материала, выжидая испарения растворителя. Образец считали для эксперимента не пригодным, если ра-

створ Б(а)П стекал с него на пластину.

Таким образом приготовили 37 проб на основе фильтров и 23 пробы на основе фторопластовой стружки с различным содержанием Б(а)П. Каждый состав синтетического образца дублировался. Пробы зашифровали и анализировали в условиях воспроизводимости.

Содержание Б(а)П в образцах, имитирующих реальные пробы, изменялось от 5 до 1000 нг, поэтому пробы разбили на 3 диапазона, внутри которых концентрация Б(а)П изменялась от 2 до 10 раз. При расчете характеристики воспроизводимости результатов анализа использовали относительное отклонение ($\delta_{\text{п}}$) результатов измерения от среднего значения (табл.4). Сравнение дисперсий $S_{\text{в}}^2$ для проб поддиапазонов II и III показало, что они однородны, а дисперсии $S_{\text{в,II}}^2$ и $S_{\text{в,III}}^2$ неоднородны.

Таблица 4

Оценка воспроизводимости ($S_{\text{в}}$) определения бенз(а)пирена в синтетических пробах

Диапазон содержания, нг	Число степеней свободы f	$S_{\text{в}}^2 \cdot 10^2$	Критерий Фишера F	$\bar{S}_{\text{в}}, \%$
I. 0,5-10	12	0,8618	$F_{\text{I,II}}=2,22 < F(0,05;12;14)=2,5$	9,3
II. 10-100	14	0,3881	$F_{\text{II,III}}=1,8 < F(0,05;14;19)=2,3$	5,4
III. 100-1000	19	0,2137	$F_{\text{I,III}}=2,4 > F(0,05;12;33)=2,0$	

Как видно из сопоставления данных, приведенных в табл. 2 - 4, значения $S_{\text{в}}$ для синтетических образцов даже меньше значений $S_{\text{в,в}}$, полученных для экстрактов рабочих проб, что, вероятно, обусловлено простым составом синтетических проб по сравнению с реальными. Эти результаты подтверждают ранее полученный вывод (п.2.1), что вклад погрешности экстракции Б(а)П в оценку $S_{\text{в}}$ воспроизводимости исследуемой методики незначим.

2.3. По результатам анализа рабочих проб. Справедливость определения характеристики $S_{\text{в}}$, полученной по результатам анализа экстрактов проб ГПП (п.2.1), дополнительно проверили путем анализа экспонированных фильтров рабочих проб, разделенных на две равные по массе и площади части. В этом эксперименте использовали фильтры, которые при отборе проб располагались за патроном с адсорбентом и практически сорбировали только мелкодисперсную аэрозольную фракцию. Визуально они имели поверхность, равномерно покрытую сажистыми веществами, имеющими высокое сродство к Б(а)П. Таких проб было отобрано 10, из них получили 20 подпроб, которые анализировали в зашифрованном виде в условиях воспроизводимости. Диапазон содержания Б(а)П в них изменялся от 100 до 1800 нг.

При статистической обработке результатов анализа получили ОСО, $S_{\text{в}}^* = 10,2\%$. Если учесть, что в величину $S_{\text{в}}^*$, кроме погрешности воспроизводимости анализа, вносит свой вклад неоднородность распределения Б(а)П по фильтру и погрешность при делении его на две равные части, то можно сделать следующий вывод: результаты определения величины $S_{\text{в}}$, представленные в табл.3, можно принять за оценку воспроизводимости результатов анализа выбросов на содержание Б(а)П.

Дисперсии ($S_{\text{в}}^2$) воспроизводимости результатов анализа с помощью методик I и II, относящиеся к соответствующим поддиапазнам, оказались однородными. Это позволило объединить данные для оценки величины $S_{\text{в}}$ воспроизводимости результатов анализа проб обеими методиками. Для удобства использования этих величин при контроле точности результатов анализа зависимость $S_{\text{в}} = f(\lg X)$ описали полиномом, используя описанный выше прием (п. 1):

$$S_{\text{в}} = 18,872 - 5,671 \cdot \lg X + 0,688 \cdot (\lg X)^2.$$

Отметим, что точность этой аппроксимации характеризуется ОСО, $S_{\text{в}} = 3,0\%$, для зависимости $S_{\text{в}} = f(X)$ оно составляет $S_{\text{в}} = 21\%$.

3. Оценка правильности. Отсутствие стандартных образцов, аттестованных на Б(а)П, ко-

торые были бы адекватны по физико-химическим свойствам пробам выбросов в атмосферу, собранным на различные сорбционные материалы, существенно усложнило оценку правильности результатов анализа. Поэтому использовали несколько приемов для оценки систематической составляющей погрешности [16-18].

3.1. Оценка влияния сопутствующих ПАУ на результаты определения Б(а)П проведена с помощью математического планирования четырехфакторного эксперимента: ее результаты представлены в работе [15].

3.2. Синтетические пробы. В соответствии с предложенной выше (п.2.2) процедурой приготовления синтетических образцов на основе фильтров АФАС-ПАУ и фторопластовой стружки с помощью стандартных *n*-гексановых растворов Б(а)П приготовили 9 образцов на фильтрах и 15 образцов на фторопластовой стружке. После независимо приготовили еще дубли описанным выше синтетическим образцам. Семь из них были проанализированы методикой II. Содержание Б(а)П в них изменялось в пределах от 5 до 1000 нг для фильтров и от 10 до 1000 нг для стружки. Каждый обра-

зец независимо анализировали исследуемой методикой в условиях воспроизводимости. Такое планирование эксперимента позволило разложить суммарную дисперсию на две составляющих:

$$S_{\Sigma}^2 = S_{rAY}^2 + S_{r\text{гип}}^2$$

где S_{rAY} - ОСО, характеризующее стабильность работы спектрофлуориметра и условий упаривания экстракта; $S_{r\text{гип}}$ - ОСО, характеризующее стабильность условий экстракции и приготовления синтетического образца.

Дисперсионный анализ вначале проводили отдельно для фильтров и фторопластовой стружки, а потом объединили их в одну выборку, так как дисперсии были однородными. Расчеты показали, что величина $S_{r\text{гип}}$ незначима на фоне S_{rAY} равной 7,4 %. Эти результаты продемонстрировали качество приготовления синтетических образцов: их можно использовать для оценки систематической составляющей погрешности.

Сравнение результатов контроля K_c с нормативом контроля K для результатов анализа синтетических образцов указало на незначимость систематической составляющей погрешности (табл.5).

Таблица 5

Оценка правильности результатов анализа с помощью синтетических образцов

№ п/п	Сорбционный материал	Содержание Б(а)П, нг			
		введено С	найдено X	результат контроля $K_c = X-C $	норматив контроля K
1	Фильтр АФАС-ПАУ	100	101	1	16
2		10	9,8	0,2	2,3
3		100	101	1	16
4		10	10,5	0,5	2,3
5		1000	943	57	138
6		100	101	1	16
7		100	101	1	16
8		10	10,8	0,8	2,3
9		5	4,8	0,2	1,3
10	Фторопластовая стружка	1000	986	14	138
11		100	101	1	16
12		1000	909	91	138
13		500	500	0	72
14		500	502	2	72
15		100	109	9	16
16		50	51	1	8,8
17		10	10	0	2,3
18		(с этапом ТСХ)	100	92	8
19	10		11,3	1,3	2,3
20	5		4,6	0,4	1,3
21	10		9,3	0,7	2,3
22	50		46	4	9,1
23	100		101	1	17
24	100		105	5	17

3.3. Метод добавок определяемого компонента в экстракты рабочих проб. Для проверки правильности результатов анализа ГПП источников разных производств на Б(а)П в экстракты рабочих проб вводили добавку [18] (С) Б(а)П в виде н-гексанового раствора, полученного разбавлением ГСО. Для этого экстракт пробы делили на две части, в одну из них вводили известное количество Б(а)П, а другую оставляли без изменения. Обе пробы независимо

анализировали исследуемой методикой: X' и X - результат анализа экстракта с добавкой Б(а)П и без нее соответственно. Таким образом было проанализировано 10 проб выбросов (табл.6). Для всех проб, кроме одной, найденные значения $K_c < K$, т. е. значимые систематические погрешности в результатах анализа отсутствуют. Причины наблюдаемого систематического расхождения для пробы № 5 не установлены.

Таблица 6

Контроль правильности результатов анализа экстрактов проб методом добавки определяемого компонента (экстракт без разбавления)

Содержание Б(а)П, мг					
№ п/п	Добавка С, мг	Результат анализа пробы с добавкой X'	Результат анализа пробы без добавки X	Результат контрольной процедуры $K_c = X' - X - C$	Норматив контроля K
1	100	211	110	1	37
2	100	146	40	6	24
3	70	169	99	0	31
4	50	83	27	6	15
5	30	70	63	-23	16
6	20	48	33	-5	11
7	10	17	9,0	-2	4,2
8	45	90	38	7	17
9	90	133	38	5	22
10	135	169	38	-4	27

3.4. Метод добавок совместно с методом разбавления. Для проверки правильности результатов анализа с помощью метода добавок совместно с методом разбавления [18] взяли 2 пробы алюминиевого производства. 1 пробу процесса сжигания (домовая печь) и 1 пробу - источника нефтехимического производства. В соответствии с исследуемой методикой проводили экстракцию Б(а)П с сорбционных материалов. Экстракт каждой пробы делили на 2 неравные части. Одну из них независимо (разное время, разные аналитики) проанализировали 4 раза ($n=4$) и получили средний результат \bar{X} , другую часть пробы разбавили в 2 раза ($R=2$) н-гексаном. Из разбавленной пробы брали аликвоты и вводили известное количество Б(а)П в виде разбавленных растворов ГСО. Объем вводимого раствора Б(а)П очень мал по сравнению с аликвотой пробы, взятой для введения добавки, поэтому степень разбавления принимали постоянной, равной 2. Экстракт разбавленных проб и разбавленных с добавкой Б(а)П независимо проанализировали дважды ($n_1=n_2=2$) исследуемой методикой. Их среднее значение принимали за результат анализа: X' и X'' - содержание Б(а)П в разбавленной пробе и разбавленной с добавкой Б(а)П соответственно. С учетом

вышеизложенного норматив контроля рассчитывали по формуле

$$K = 0,84 \cdot 1,96 \cdot \sqrt{\frac{(S_{S_B} \cdot X)^2}{n_3} + \frac{(R-1)^2 (S_{S_B} \cdot X)^2}{n_2} + \frac{(S_{S_B} \cdot X)^2}{n_1}}$$

где S_{S_B} , S_{S_A} , S_{S_C} - ОСО, характеризующее воспроизводимость результатов анализа для образца, в котором содержание Б(а)П равно X'' ; X' и X соответственно.

Для каждой из четырех упомянутых выше проб вводили несколько различных добавок Б(а)П (табл. 7). Как видно из приведенных данных, значимые систематические погрешности в результатах анализа отсутствуют.

3.5. Рабочие пробы. Качество процесса экстракции Б(а)П с нагруженного фильтра рабочей пробы контролировали путем введения на его поверхность добавки Б(а)П. Для проведения эксперимента было отобрано десять фильтров, на которых визуально наблюдали равномерное распределение мелкодисперсных частиц. Каждый фильтр поделили на две части, равные по площади и массе. Одна часть оставалась без изменения, а в другую по каплям вводили раствор Б(а)П, соблюдая указанные выше условия приготовления (п.2.2). Обе половинки фильтра анализировали

исследуемой методикой. Результаты анализа проб, значения контрольной процедуры K_c и норматив контроля K , приведенные в табл.8, пока-

зывают на отсутствие в них значимых систематических погрешностей.

Таблица 7

Оценка правильности результатов анализа экстрактов проб способом добавок в сочетании со способом разбавления

Номер пробы	Содержание Б(а)П, нг					
	В рабочей пробе \bar{X}	В разбавленной пробе \bar{X}'	В разбавленной пробе с добавкой \bar{X}''	Введенная добавка С	Результат контроля $K_c = \bar{X}'' - \bar{X} - C$	Норматив контроля К
1-1	182	89	136	45	2	24
1-2	182	89	194	90	15	28
1-3	182	89	228	135	4	31
2-1	275	141	200	50	9	34
2-2	275	141	252	100	11	38
2-3	275	141	305	150	14	42
2-4	275	141	355	200	14	45
3-1	230	115	146	40	-9	28
3-2	230	115	186	80	-9	30
3-3	230	115	218	110	-7	33
3-4	230	115	252	140	-3	35
3-5	230	115	286	170	-1	38
3-6	230	115	354	240	-1	43

Таблица 8

Оценка правильности результатов анализа рабочих проб экстрактов методом добавок

Номер пробы	Содержание Б(а)П, нг				
	Добавка С, нг	В пробе X	В пробе с добавкой X'	Результат контроля K_c	Норматив контроля К
1	100	99	181	-18	33
2	100	61	150	-11	26
3	100	227	320	-7	59
4	100	247	374	+27	67
5	100	102	190	-12	35
6	100	306	363	-43	70
7	500	548	1066	+18	161
8	500	860	1384	+24	214
9	500	1485	2283	+298	347
10	500	1704	2194	-10	402

Выводы

Разработаны методики выполнения измерений содержания Б(а)П в пробах газопылевых организованных выбросов в атмосферу из источников разных типов производств с помощью метода НТЛ в двух вариантах: с использованием этапа очистки методом ТСХ (методика II) и без него (методика I). Методики позволяют определять содержание Б(а)П в экстрактах проб в диапазоне от 0.5 до 55000 нг и характеризуются пределом обнаружения 0.3 нг для методики I и 4 нг - для методики II.

Проведено метрологическое их исследование. Характеристику сходимости ($S_{\text{сход}}$) определяли по результатам парных определений Б(а)П в экстрактах проб. Значение ОСО изменяется от 5.1 до 15% в зависимости от содержания Б(а)П.

Для определения характеристики воспроизводимости ($S_{\text{вп}}$) использовано несколько алгоритмов: с помощью анализа экстрактов проб с независимой оценкой погрешности, вносимой на этапе экстракции; с использованием синтетических образцов и реальных нагруженных фильтров после их деления на две равные части.

Установлено выражение, описывающее зависимости оценок сходимости и воспроизводимости от содержания Б(а)П.

Систематическую составляющую погрешности результатов анализа устанавливали с помощью математического планирования эксперимента, синтетических образцов и методом доба-

вок. Для всех случаев систематическая погрешность оказалась незначимой на фоне воспроизводимости результатов анализа.

Исследования выполнены при финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" (№ С0096+С0012/2001) и Минобразования РФ (грант № Е001-12.0-94).

ЛИТЕРАТУРА

1. Концепция химико-аналитического контроля объектов в окружающей среде / Ю.А.Золотов, В.А.Кимстач, Н.М.Кузьмин, Е.Я.Нейман, А.А.Попов, И.А.Ревельский // Рос. хим. журн. 1993. Т.37, №4. С.20-27.
2. Баскин З.Л. Системный подход к решению задач промышленного эколого-аналитического контроля // Экологическая химия. 1996. 5(4). С. 270-274.
3. Панева В.И. Метрологическое обеспечение государственного экологического контроля // Аналитика и контроль. 1999. № 2. С. 55-65.
4. Яценко-Хмелевская М.А., Цибульский В.В. Выбросы стойких органических загрязнителей на территории России // Экологическая химия. 1999. 8(2). С.73-79.
5. Погрешность отбора проб организованных выбросов в атмосферу на содержание бенз(а)пирена / Л.И.Белых, Ю.М.Малых, А.Н.Смагунова, Э.Э.Пензина, В.А.Козлов // XV Уральская конференция по спектроскопии: Тез. докл. Заречный, 2001. С.222-223.
6. Методика газохроматографического определения концентрации индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в выбросах предприятий черной металлургии // Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С.206-211.
7. Спектральный метод определения бенз(а)пирена в выбросах систем организованного отсоса алюминиевых заводов: Временные методические рекомендации. Л.-М.: ВАМИ, 1988. 22 с.
8. ОСТ-34-70-681-84. ГСИ. Охрана природы. Атмосфера. Отбор проб на содержание бенз(а)пирена в продуктах сгорания энергетических топлив. М., 1984. 9с.
9. Проведение инвентаризации источников выбросов бенз(а)пирена на Новокуйбышевском заводе: Отчет ОНИР. Казань - Новокуйбышевск: ВИНУС, 1987. 14 с.
10. Методические рекомендации по отбору и анализу проб отработавших газов двигателей внутреннего сгорания на содержание полициклических ароматических углеводородов. М.: МЗ СССР, 1987. 46 с.
11. ПНД Ф 13.1.15-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции на анализаторе жидкости "Флуорат-02" (с криоприставкой). М.: НПФ "Люмекс", 1998. 28 с.
12. ГОСТ Р 50.820-95. Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Метод определения запыленности газопылевых потоков. М.: Изд-во стандартов, 1996. 31 с.
13. ГОСТ 17.2.4.06-90. ГСИ. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения. М.: Изд-во стандартов, 1991. 18 с.
14. ГОСТ 17.2.4.07-90. ГСИ. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения. М.: Изд-во стандартов, 1991. 9 с.
15. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью низкотемпературной люминесценции / Л.И.Белых, А.Н.Киреева, А.Н.Смагунова, Ю.М.Малых, Э.Э.Пензина // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №1. С.24-30.
16. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: ИГУ, 1990. 232 с.
17. ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ. Методики выполнения измерений. М.: Изд-во стандартов, 1996. 33 с.
18. МИ 2336-95. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. Екатеринбург: УНИИМ, 1995. 44 с.

* * * * *