

УДК 661.727.1:687.268

Г.М. Михайлова<sup>1</sup>, Ю.В. Гілевич<sup>2</sup>, Н.М. Матієнко-Купріянова<sup>2</sup><sup>1</sup> Київський національний торговельно-економічний університет, Київ<sup>2</sup> Науково-технічний центр підтвердження відповідності, стандартизації та випробувань продукції легкої промисловості та засобів індивідуального захисту, Київ

## ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ ВМІСТУ ВІЛЬНОГО ФОРМАЛЬДЕГІДУ В ПОСТІЛЬНИХ ВИРОБАХ

В статті наведено результати оцінювання невизначеності вимірювання вмісту вільного формальдегіду в постільних виробах з об'ємними наповнювачами. Встановлено, що вміст формальдегіду в наповнювачах знаходиться в гранично допустимих межах.

**Ключові слова:** невизначеність, формальдегід, постільні вироби, наповнювачі.

### Вступ

**Постановка проблеми.** Безпечність товарів широкого вжитку набула за останні роки глобального характеру і поряд з безпекою довкілля посіла провідне значення в оцінюванні якості. У багатьох країнах світу розроблені та набули чинності екологічні стандарти щодо вмісту шкідливих речовин у виробах та методів їх визначення. Так, безпечність продукції легкої промисловості, стала визначальним показником її якості.

Формальдегід широко застосовується у текстильній промисловості для одержання перманентного ефекту (забарвлення, формостійкості, зниження горючості, гідрофобності). В цих препаратах формальдегід знаходиться в хімічно зв'язаній формі, але може переходити у вільну форму і виділятися у атмосферу або проникати через шкіру [1].

Тому формальдегід відноситься до класу високонебезпечних та токсичних речовин.

Акцентують увагу на вміст формальдегіду в текстильних матеріалах по наступних причинах:

- формальдегідні препарати представляють одну з найбільш шкідливих груп текстильно-допоміжних речовин;

- залишковий вміст формальдегіду визначається в багатьох нормативних документах на текстильну продукцію, як у вітчизняних та і закордонних.

Для гострого отруєння характерним є подразнення слизових оболонок очей і верхніх дихальних шляхів; слезотеча, різь в очах, першіння в горлі, нежить, чхання і кашель, біль і відчуття тиску в грудях, задишка. Одночасно наростає загальна слабкість, пітливість, головний біль, головокружіння, відчуття страху, нестійка ходьба, судоми, носові кровотечі [2].

Основою всіх експериментальних досліджень є вимірювання. В останні роки все частіше використовують поняття «невизначеність» для оцінювання достовірності результатів вимірювань та засобів вимірювання.

Невизначеність – це параметр, який пов'язаний з результатом вимірювання і характеризує розсіювання значень, які могли б бути обґрунтовано приписані вимірвальній величині [3] або характеризує розсіювання значень величини, що належать вимірвальній величині на основі використаної інформації [4].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Сьогодні все частіше в оцінюванні текстильних товарів для точності розраховується невизначеність досліджень. Оцінюванням невизначеності результатів вимірювання теплопровідності текстильних матеріалів займалися В.Б. Лапітов, О.Ш. Хакімов, Р.Р. Джаббаров, А.А. Абдукаюмов [5, 6], масової частки волокон, що входить до сировинного складу текстильних матеріалів Г.О. Скрипко, С.М. Ваколюк [7], оцінювання невизначеності вимірювань на прикладі розривного навантаження ниток А.М. Слізков, Л.А. Дмитренко [4], оцінювання невизначеності при вимірюванні вмісту формальдегіду [8].

**Мета статті** – оцінити невизначеність результатів вимірювання вмісту вільного формальдегіду в постільних виробах – ковдрах та подушках.

### Виклад основного матеріалу

Методи кількісного визначення вмісту формальдегіду в текстильних виробах базуються на його високій реакційній здатності. Всі ці методи можна класифікувати на чотири групи:

- 1) титрометричні;
- 2) гравіметричні;
- 3) фотометричні;
- 4) інструментальні (газова та газорідна хроматографія).

Два останні методи дозволяють виявляти малі концентрації формальдегіду.

Випробувальною лабораторією ДП «Укрметр-тестстандарт» відповідно до вимог ГОСТ 25617-83 [9], були досліджені текстильні об'ємні наповнювачі для ковдр та подушок щодо вмісту вільного і здатного частково виділятися формальдегіду.

Щоб уникнути суб'єктивності для кожної серії випробувань необхідно проводити оцінювання невизначеності, як ступеня довіри до отриманих результатів. Ця невизначеність повинна бути представлена в протоколі досліджень і врахована при оцінці якості постільних виробів з об'ємними наповнювачами.

### Модель дослідження та його рівняння

Алгоритм проведення дослідження вмісту формальдегіду та визначення невизначеності текстильних наповнювачів постільних виробів представлено на рис. 1.

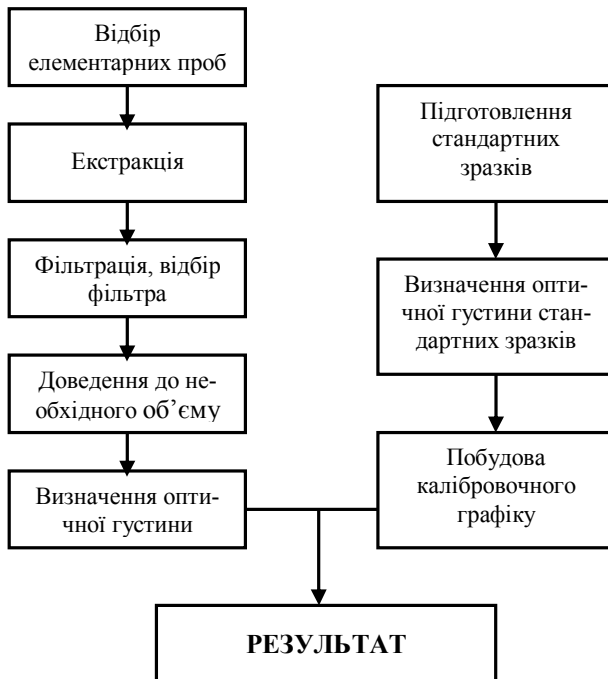


Рис. 1. Алгоритм проведення дослідження вмісту формальдегіду та визначення невизначеності текстильних наповнювачів постільних виробів

Джерелом невизначеності при визначенні вільного формальдегіду є [8]:

- відбір проб (випадкові відмінності між пробами та систематичні помилки при відборі проб);
- поправка на холосту пробу (невизначеність значення поправки);
- чистота реактивів (неточність встановленої концентрації розчинів титрування та ступінь чистоти хімічних реактивів, що використовуються);
- процедура зберігання реактивів (тривалість та умови зберігання);
- апаратні ефекти (межа точності КФК-3 та лабораторних ваг, відхилення від гранульованого об'єму мірного посуду – колби, піпетки);
- ефекти, що виникають під час розрахунків (неадекватна модель при калібруванні та округлення отриманого результату);
- умови навколишнього середовища (температура та вологість);

- вплив оператора (помилки під час реєстрації показників та відхилення від стандартного методу);
- випадкові ефекти.

Функціональна залежність має вигляд:

$$C_2 = \frac{V_{20} \cdot V_{100} \cdot C_{\phi}}{V \cdot m}, \quad (1)$$

де  $C_{\phi}$  – кількість формальдегіду по калібрівочному графіку, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм фільтра, який було взято для аналізу, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса елементарної проби, г;  $V_{20}$  – кількість дистильованої води, яку взяли в колбу з навіскою, см<sup>3</sup>;  $V_{100}$  – об'єм колби розбавлення, см<sup>3</sup>.

### Визначення стандартних невизначень

Визначення стандартних невизначень всіх оцінок незалежних вхідних величин та складові бюджету невизначеності представлено в табл. 1, в яку внесені всі складові величини, що вносять значний вклад в невизначеність кожного члена формули.

Дозування хімічних реагентів:

- 1) поправка на об'єм мірного посуду з трикутним розподіленням погрешності всередині меж:

$$u_{(v)} = \Delta V / \sqrt{6}; \quad (2)$$

- 2) поправка по об'єму на температуру. Посуд калібрований при температурі 200С, тоді як температура в лабораторії коливається 20±50С, і невизначеність, викликана цим ефектом, обраховують виходячи із вказаного діапазону температур ( $\Delta t$ ) і коефіцієнта об'ємного розширення, що дорівнює 2,1 10<sup>-4</sup>С<sup>-1</sup>.

$$u_{(v_n)} = \frac{V \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}; \quad (3)$$

- 3) доведення об'єму хімічних реагентів до позначки. Для визначення невизначеності (тип А) використовують експериментальне значення стандартного відхилення об'єму колб, вид розподілення – нормальне:

$$u_{(V_{00})} = S_{(V_{\text{води}})} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (V_{\text{води}} - \bar{V}_{\text{води}})^2 / (n - 1)}. \quad (4)$$

Стандартна невизначеність маси проби  $m$ , що взята для аналізу складається з не лінійності ваг, похибки квантування ваг та неточності зчитування.

$$u_{(m)} = \alpha / \sqrt{3}, \quad (5)$$

де  $\alpha$  – інтервал, в якому знаходиться значення відповідної вхідної величини.

Точність визначення кількості формальдегіду по калібрівочному графіку –  $C_{\phi}$  (мг/дм<sup>3</sup>), залежить від правильності його побудови. Джерелом невизначеності є: дозування хімічних реагентів для приготування розчинів порівняння і похибка самого приладу для визначення оптичної похибки цих розчинів.

$$u_{(D)} = \Delta D / \sqrt{3}, \quad (6)$$

де  $\Delta D$  – інтервал, в якому знаходиться значення вхідної величини.

Бюджет невизначеності наведено в табл. 1.

Бюджет невизначеності

| Вхідна величина   | Значення оцінки, $x_i$ | Інтервал $\pm a$                                    | Тип невизначеності | Вид розподілення                       | Стандартна невизначеність $u(x_i)$                                      |                       | к чуттєвості | Вклад, % |
|---|------------------------|---|--------------------|--|---|-----------------------|--------------|----------|
| Маса елементарної проби, $m$ , г<br>-нелінійність вадів<br>-похибка квантування вагів<br>-неточність зчитування                                 |                        | $1,5 \cdot 10^{-4}$<br>0,005<br>$2,5 \cdot 10^{-3}$ | B<br>B<br>B        | рівномірне<br>рівномірне<br>рівномірне | $0,867 \cdot 10^{-4}$<br>$2,887 \cdot 10^{-3}$<br>$1,443 \cdot 10^{-3}$ | $0,925 \cdot 10^{-2}$ | 31,29        | 37,4     |
| Об'єм колби, $V_{100}$ , $cm^3$<br>-об'єм колби, $V_{100}$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $V_t$ ;<br>-доведення до мітки     | 100                    | 0,1   | B<br>B<br>A        | трикутне<br>рівномірне<br>нормальне    | $4,082 \cdot 10^{-2}$<br>$6,062 \cdot 10^{-3}$<br>0,153                 | $1,687 \cdot 10^{-1}$ | 0,13         | 0,2      |
| Об'єм фільтрату, що взятий для аналізу, $V$ , $cm^3$<br>-об'єм піпетки, $V$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $V_t$             | 10                     | 0,02  | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $8,167 \cdot 10^{-3}$<br>$6,069 \cdot 10^{-3}$                          | $1,018 \cdot 10^{-2}$ | 1,25         | 1,5      |
| Об'єм води, що взятий в колбу для аналізу, $V$ , $cm^3$<br>-об'єм піпетки, $V_{20}$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $V_t$     | 20                     | 0,03  | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $1,225 \cdot 10^{-2}$<br>$1,214 \cdot 10^{-2}$                          | $1,725 \cdot 10^{-2}$ | 0,63         | 0,8      |
| Кількість формальдегіду, що знайдене по калібровочному графіку, $u_{cf}$  |                        |   |                    |  |   | $0,115 \cdot 10^{-2}$ | 50,25        | 60,1     |
| Приготування розчину №2<br>-об'єм колби, $V_{100}$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $V_t$ ;<br>-доведення до мітки, $V_{води}$ | 100                    | 0,8   | B<br>B<br>A        | трикутне<br>рівномірне<br>нормальне    | $3,265 \cdot 10^{-1}$<br>$6,069 \cdot 10^{-1}$<br>$1,730 \cdot 10^{-1}$ | 0,709                 | -            | -        |
| Стандартний розчин -1<br>-об'єм піпетки, $V_1$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $-V_t$   | 1                      | 0,007   | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $2,857 \cdot 10^{-3}$<br>$6,069 \cdot 10^{-4}$                          | $2,921 \cdot 10^{-3}$ | -            | -        |
| Стандартний розчин -2<br>-об'єм піпетки, $V_2$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $-V_t$   | 2                      | 0,1   | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $4,082 \cdot 10^{-3}$<br>$1,214 \cdot 10^{-3}$                          | $4,259 \cdot 10^{-3}$ | -            | -        |
| Стандартний розчин -5<br>-об'єм піпетки, $V_5$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $-V_t$   | 5                      | 0,015   | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $6,124 \cdot 10^{-3}$<br>$3,035 \cdot 10^{-3}$                          | $6,835 \cdot 10^{-3}$ | -            | -        |
| Стандартний розчин -7<br>-об'єм піпетки, $V_7$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $-V_t$   | 7                      | 0,04  | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $1,633 \cdot 10^{-2}$<br>$4,249 \cdot 10^{-3}$                          | $1,687 \cdot 10^{-2}$ | -            | -        |
| Стандартний розчин -10<br>-об'єм піпетки, $V_{10}$ , $cm^3$ ;<br>-поправка по об'єму на температуру, $-V_t$                                     | 10                     | 0,05  | B<br>B             | трикутне<br>рівномірне                 | $2,041 \cdot 10^{-2}$<br>$6,069 \cdot 10^{-3}$                          | $2,129 \cdot 10^{-2}$ | -            | -        |
| Оптична густина, $D$<br>-похибка ФЕК  | 0,025                  | 0,005   | B                  | рівномірне                             | $2,887 \cdot 10^{-3}$   | $2,887 \cdot 10^{-3}$ | -            | -        |

Стандартна сумарна невизначеність  $C_\phi$  буде дорівнювати:

$$u(C_\phi) = \sqrt{n \left[ \frac{u(V_n)}{V_n} \right]^2 + \left[ \frac{u_D}{D} \right]^2} = 0.115 \cdot 10^{-2} \quad (7)$$

**Аналіз кореляції**

Вхідні величини є незалежні один від одного та зв'язку між ними не існує.

**Невизначеність оцінки вихідної величини**

Невизначеність оцінки вихідної величини (сумарна невизначеність) обчислюється за формулою:

$$u_{C(C_2)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)^2} u^2(x) = 0.62, \quad (8)$$

де  $\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)$  – коефіцієнти чуттєвості, які показують, як оцінка вихідної величини змінюється від зміни оцінок вхідних величин;

$$\left( \frac{\partial C_2}{\partial V_{20}} \right) = \frac{V_{100} C_\phi}{V_m};$$

$$\left( \frac{\partial C_2}{\partial V_{100}} \right) = \frac{V_{20} C_\phi}{V_m};$$

$$\left( \frac{\partial C_2}{\partial C_\phi} \right) = \frac{V_{20} V_{100}}{V_m};$$

$$\left( \frac{\partial C_2}{\partial m} \right) = -\frac{V_{20} V_{100} C_\phi}{m^2 V};$$

$$\left( \frac{\partial C_2}{\partial V} \right) = -\frac{V_{20} V_{100} C_\phi}{m V^2}.$$

**Розширена невизначеність**

Розширена невизначеність вихідної речовини при  $p = 0,95$ :

$$U = k \cdot u_{C(C_2)}, \quad (9)$$

де  $k = 2$ , коефіцієнт обхвату при  $p=0,95$ .

Варто зазначити, що згідно з ДСТУ 4239:2003 [10] допустимий рівень вмісту формальдегіду для подушок та ковдр та їх наповнювачів повинен знаходитися в межах не більше 20 мкг/г для дитячих виробів та 75 мкг/г для дорослих. Результати дослідження наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати дослідження вмісту вільного і здатного частково виділятися формальдегіду об'ємних наповнювачів постільних виробів

| №з/п | Назва текстильного волокна  | Вміст вільного і здатного частково виділятися формальдегіду, мкг/г |
|------|-----------------------------|--|
| 1    | Ліоцелл (волокно евкалипта) | 6,0  |
| 2    | Поліефір                    | 6,1  |
| 3    | Бавовна                     | 7,3  |
| 4    | Вовна (овеча)               | 9,4  |
| 5    | Кашемір (пух горної кози)   | 6,8  |
| 6    | Бамбук                      | 16,2   |
| 7    | Вовна (верблюжа)            | 6,4  |
| 8    | Шовк натуральний            | 7,5  |

Таким чином, повний результат визначення показника включає в себе оцінку вихідної речовини і означення розширеної невизначеності.

Отже, результати дослідження вмісту вільного і здатного частково виділятися формальдегіду об'ємних наповнювачів постільних виробів вказують на те, що значення знаходяться в допустимих межах як для дорослих так і для дитячих ковдр та подушок.

## Висновки

Отже, в сучасних умовах, коли розвиток суспільства орієнтований на охорону здоров'я і забезпечення високого рівня якості життя людини, встановлено, що безпечність текстильних товарів, зокрема швейних виробів з об'ємним наповнювачем залежить від призначення та ступеня контакту із шкірою людини.

Адже, продукція, що не складає ризику (або складає мінімальні ризики) для здоров'я та безпеки споживачів, є безпечною продукцією.

## Список літератури

1. Методи визначення якісного та кількісного складу текстильних матеріалів: монографія / Н.П. Супрун, Ю.І. Островецька. – К.: КНУТД, 2012. – 108 с.
2. Михайлова Г.М. Дослідження вмісту формальдегіду текстильних наповнювачів для постільних речей / Г.М. Михайлова / Формування і оцінювання асортименту, властивостей та якості непродовольчих товарів / I Міжнародна науково-практична конференція. – Львів. – 22 листопада 2013. – С. 83-84.
3. Захаров І.П. Теория неопределенности в измерениях / И.П. Захаров, В.Д. Кукуш. – Х.: Консум, 2005. – 255 с.
4. Слізков А.М. Оцінювання невизначеності вимірювання результатів кількісних вимірювань / А.М. Слізков, Л.А. Дмитренко // Вісник ХНУ. – 2012. – № 2. – С. 219-224.
5. Лапатов В.Б. Оценивание неопределенности результатов измерения теплопроводности влажных текстильных материалов / В.Б. Лапатов, О.Ш. Хакимов // Системи обробки інформації. – 2009. – №5 (79). – С. 65-68.
6. Абдукаюмов А.А. Неопределенность методики измерения теплопроводности влажных трикотажных полотен / А.А. Абдукаюмов, Р.Р. Джаббаров, О.Ш. Хакимов // Системи обробки інформації. – 2012. – №1 (99). – С. 97-99.
7. Скрипко Г.А. Оценка границ неопределенности при установлении массовой доли шерстяных волокон, входящих в состав текстильного материала, методом поляризационной микроскопии / Г.А. Скрипко, С.Н. Ваколюк // Системи обробки інформації. – 2011. – № 1 (91). – С. 113-115.
8. Ример Д. Определение содержания свободного формальдегида в изделиях детского ассортимента. Оценивание неопределенности результата / Д. Ример, Н.В. Попова, Н.М. Матиенко-Куприянова // Метрология и методологично осигуряване 2012 / XXII Национален научен Симпозиум. – Созопол, България. – 10-14 септември 2012. – С. 207-211.
9. ГОСТ 25617-83 Ткани и изделия льняные, полульняные, хлопчатобумажные и мешаные. Методы химических испытаний. – М.: Госстандарт СССР, 1984. – 33 с.
10. ДСТУ 4239:2003 Матеріали та вироби текстильні і шкіряні побутового призначення. Основні гігієнічні вимоги. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 17 с.

Надійшла до редколегії 19.04.2016

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Н.В. Мережко, Київський національний торговельний університет, Київ.

## ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОСТЕЛЬНЫХ ПРИНАДЛЕЖНОСТЯХ

Г.Н. Михайлова, Ю.В. Гилевич, Н.М. Матиенко-Куприянова

В статье приведены результаты оценивания неопределенности измерения содержания свободного формальдегида в постельных принадлежностях с объемными наполнителями. Установлено, что содержание формальдегида в наполнителях находится в гранично допустимых пределах.

**Ключевые слова:** неопределенность, формальдегид, постельные принадлежности, наполнители.

## ESTIMATING OF UNCERTAINTY IN THE MEASUREMENT RESULTS OF FREE FORMALDEHYDE IN BEDDINGS

G.N. Mikhailova, Y.V. Gilevich, N.M. Matienko-Kupriyanova

The results of estimating of measurement uncertainty of free formaldehyde in beddings with a volumetric fillers are shown in the article. It is specify that the formaldehyde content in fillers is in the boundary limits.

**Keywords:** uncertainty, formaldehyde, beddings, volumetric fillers.