

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного
предприятия «ННЦГ»

С.И. Сычик

«11» 10 2020

Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА, ВЫДЕЛЯЕМОГО ИЗ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА, В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ
Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии

МВИ.МН 6309 – 2020

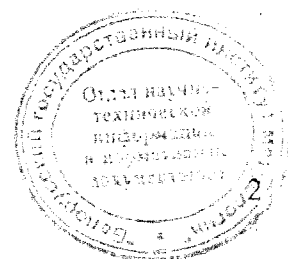
Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)
Свидетельство № <u>1257 / 2020</u>
об аттестации МВИ от <u>23 10 2020</u> г.

Разработчик: Республиканское унитарное предприятие
«Научно-практический центр гигиены»

Минск, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Вводная часть	3
1 Нормативные ссылки	3
2 Показатели точности измерений	4
3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам	5
4 Метод измерений	8
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды	8
6 Требования к квалификации операторов	9
7 Требования к условиям измерений	9
8 Подготовка к выполнению измерений	9
9 Порядок выполнения измерений	19
10 Обработка результатов измерений	20
11 Форма представления результатов измерений	21
12 Контроль точности результатов измерений	22
Приложение А (обязательное) Алгоритм расчета и оценивание неопределенности измерений массовой концентрации хлорбензола в водных средах	26
Приложение Б (обязательное) Алгоритм расчета и оценивание неопределенности измерений массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде	33
Библиография	41



Вводная часть

Настоящая методика выполнения измерений (далее — МВИ) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных средах (вытяжках) в диапазоне от 0,005 до 0,050 мг/дм³ и в воздушных средах (вытяжках) в диапазоне от 0,02 до 0,20 мг/м³ методом газовой хроматографии.

Процедуры приготовления водных и воздушных вытяжек осуществляются в соответствии с Методическими указаниями и Инструкциями, включенными в Перечни к ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011 ТР ТС 008/2011, ТР ТС 019/2011.

МВИ предназначена для применения специалистами научно-исследовательских, производственных и других лабораторий при осуществлении государственного санитарного надзора, мониторинга в области санитарно-гигиенической оценки товаров народного потребления.

МВИ разработана в соответствии с ГОСТ 8.010.

1 Нормативные ссылки

1.1 В настоящей МВИ использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее — ТНПА):

СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода определений.*

СТБ ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.*

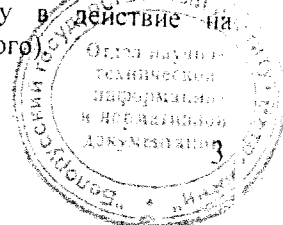
СТБ ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода определений.*

СТБ ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.*

ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

* На территории государств-членов Евразийского экономического союза (далее — ЕАЭС) следует руководствоваться стандартом, идентичным международному, введенному в действие на территории государства-члена ЕАЭС в качестве национального (государственного).



ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия.

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

ГОСТ 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности.

ГОСТ 19710-19 Этиленгликоль. Технические условия.

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения.

Примечание — При пользовании настоящей МВИ целесообразно проверить действие ТНПА по каталогу, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочные ТНПА заменены (изменены), то при пользовании настоящей МВИ, следует руководствоваться замененными (измененными) ТНПА. Если ссылочные ТНПА отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2 Показатели точности измерений

2.1 Показатели точности измерений были получены в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025, СТБ ИСО 5725-2, СТБ ИСО 5725-3, СТБ ИСО 5725-4, СТБ ИСО 5725-6, ГОСТ 34100.3, [1], [2], [3] и описаны в [4], [5].

Диапазон измерений массовых концентраций хлорбензола в водных и воздушной средах, показатели точности и относительной расширенной неопределенности МВИ в заданном диапазоне измерений приведены в таблице 1.

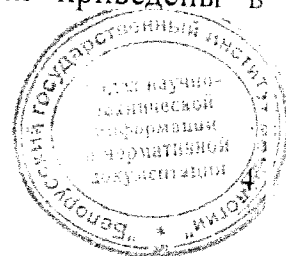


Таблица 1 — Диапазон измерений массовых концентраций хлорбензола в водных и воздушных средах из изделий из поликарбоната, значения стандартного отклонения повторяемости, воспроизводимости, предела повторяемости, промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности МВИ при доверительной вероятности $P = 0,95$ согласно [4], [5].

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³ (мг/м ³)	Стандартное отклонение повторяемости $S_r, \%$	Предел повторяемости $r, \%$	Стандартное отклонение воспроизводимости $S_{r1(TO)}, \%$	Предел промежуточной прецизионности $r_{1(TO)}, \%$	Относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ $U(X), \%$
Хлорбензол в водных вытяжках	от 0,005 до 0,050	8,7	24	10,5	29	23
Хлорбензол в воздушных вытяжках	от 0,02 до 0,20	4,2	12	4,6	13	28

Примечание – неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водной и воздушной вытяжки

3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

При выполнении измерений применяли следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы:

3.1 Средства измерений

Газовый хроматограф «TRACE 1310», оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами (далее — ПИД), линейный динамический диапазон не менее 10^7 , дозатором равновесного пара «TriPlus 500» (далее — ДРП), предел допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала (высот и времен удерживания хроматографических пиков) при работе с дозатором 2 %, программное обеспечение «Chromeleon», версия не ниже 7.2.

Хроматограф газовый, оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД) с линейным динамическим диапазоном не менее 10^7 и пределом допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала 6 %, термодесорбером двустадийным автоматическим,

Thermo Fisher Scientific, США

ЗАО СКБ «Хроматэк», РФ



программным обеспечением «Хроматэк Аналитик», версия не ниже 3.0.

Весы лабораторные специального класса точности с пределом измерений 200 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания $\pm 0,0005$ г ГОСТ OIML R 76-1

Термогигрометр ИВА-6Н, диапазон измерений температуры от минус 20 °С до 50 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,3$ °С, диапазон измерений относительной влажности от 5 % до 95 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 3 % [6]

Барометр-анероид БАММ-1 с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа и пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,2$ кПа [7]

Аспиратор Хроматэк ПВ-2 с объемными расходами по каналам 1, 2 от 20 до 200 см³/мин с пределами основной приведенной погрешности задания объемного расхода в каждой точке не более ± 5 % и основной относительной погрешностью измерения времени не больше $\pm 0,5$ % ЗАО СКБ «Хроматэк», РФ

Дозатор пипеточный, диапазон измерений от 1 до 10 см³, пределы допускаемой относительной погрешности не более $\pm 1,5$ % для минимальных, 0,7 % для средних, 0,5 % для максимальных объемов Socorex, Швейцария

Дозатор пипеточный, диапазон измерений от 100 до 1000 мм³, пределы допускаемой относительной погрешности не более $\pm 1,5$ % для минимальных, 1,0 % для средних, 0,5 % для максимальных объемов Socorex, Швейцария

Дозатор пипеточный, диапазон измерений от 20 до 200 мм³, пределы допускаемой относительной погрешности не более $\pm 1,5$ % для минимальных, 1,1 % для средних, 0,6 % для максимальных объемов Socorex, Швейцария

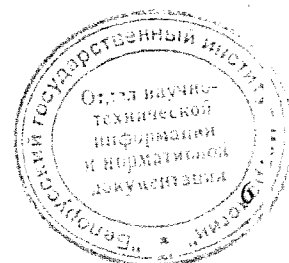
Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2

Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10

Мерные цилиндры 1-1000-2, 1-2000-2

Микрошприц номинальной вместимостью 10 мм³, пределы допускаемой относительной погрешности не более ± 1 % Hamilton, США

Камера климатическая СМ 10/40 СФ, пределы допускаемого отклонения температур не более $\pm 2,0$ %, пределы допускаемого отклонения относительной влажности не более $\pm 5,0$ % ООО «СМ Климат», РФ



Могут быть использованы другие средства измерений, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 2.

Все средства измерений должны иметь действующие клейма и/или свидетельства о поверке или калибровке.

3.2 Вспомогательные устройства

Капиллярные колонки:

колонка ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20 М, толщиной 1,0 мкм Thermo Fisher Scientific, США (Phenomenex, США)

колонка DB-624 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 6 % цианопропил-фенила и 94 % диметилполисилоксана толщиной 3,0 мкм Agilent Technologies, США

Виалы для парофазного анализа, вместимостью 20 см³, с винтовыми магнитными крышками и септами силикон/тефлон Thermo Scientific (США)

Трубка сорбционная комбинированная из нержавеющей стали с уплотнительными прокладками из ПТФЭ (три сорбента в одной трубке): Tenax GR 35/60/Carbopack В 60/80/ Carbosieve SIII 60/80, длина 89 мм (3,5"), внешний диаметр 6,35 мм (0,25") ЗАО СКБ «Хроматэк», РФ

Возможно использование трубки, заполненной моносорбентом Tenax GR 35/60

Примечание – Для комбинированных трубок указываются данные всех сорбентов от начала к концу сорбционной трубки по направлению отбора. Конец трубки отмечен биркой

Устройство ввода в сорбционную трубку (например, устройство ввода в сорбционную трубку 214.5.885.023 производства СКБ Хроматэк)

Могут быть использованы другие вспомогательные устройства, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 2.

3.3 Материалы и реактивы

Хлорбензол аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % согласно сертификату анализа Sigma-Aldrich, США



Натрий сернокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 4166
Метанол HPLC PLUS Gradient grade с массовой долей основного вещества более 99,9 %	Carlo Erba Reagents, Франция
Этиленгликоль	ГОСТ 19710
Азот газообразный, о.с.ч., с объемной долей основного вещества не менее 99,996 % в баллонах с редуктором	ГОСТ 9293
Водород технический	ГОСТ 3022
Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый) марки «6.0»	[8]
Воздух сжатый	ГОСТ 17433

Могут быть использованы другие реактивы и материалы, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 2.

4 Метод измерений

Измерения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушных средах выполняют методом газовой хроматографии.

Принцип метода определения хлорбензола в водных средах основан на извлечении хлорбензола из водных вытяжек газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме, газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы с использованием двух параллельных кварцевых капиллярных колонок, идентификации хлорбензола по временам удерживания на двух каналах детекторов ионизации пламени (ПИД) и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Принцип метода определения хлорбензола в воздушных средах основан на извлечении хлорбензола из воздушной вытяжки твердым сорбентом, его термической десорбции и определении на капиллярных колонках с различной полярностью неподвижной фазы, детектировании на двух пламенно-ионизационных детекторах (ПИД) и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Предел количественного определения массовой концентрации хлорбензола в водных вытяжках составляет 0,005 мг/дм³, в воздушных вытяжках – 0,02 мг/м³.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовых концентраций хлорбензола, выделяемого из поликарбоната, в водных и воздушной средах соблюдают следующие требования:



5.1 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004, оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021 и водопроводом.

5.2 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.030, а также требования, изложенные в эксплуатационной документации на используемые средства измерений и вспомогательное оборудование.

5.3 Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005 и по [9].

5.4 Параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать требованиям [10].

6 Требование к квалификации операторов

6.1 К выполнению измерений и обработке результатов измерений допускают лиц в соответствии с требованиями к персоналу, предъявляемым ГОСТ ISO/IEC 17025, достигших 18 лет, имеющих высшее или среднее специальное образование, изучивших настоящую МВИ и требования безопасности (раздел 5).

7 Требования к условиям измерений

7.1 При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;
- атмосферное давление от 80,0 до 106,0 кПа (от 600 до 800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 20 °С.

Результаты контроля параметров окружающей среды регистрируют по форме, установленной документами системы менеджмента качества лаборатории.

8 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка средств измерений и вспомогательных устройств, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб к измерениям.

8.1 Подготовка к выполнению измерений при определении хлорбензола в водных вытяжках

8.1.1 Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств



Подготовку хроматографа, дозатора равновесного пара (ДРП) капиллярных колонок проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

Кварцевые капиллярные колонки соединяют параллельно с одним испарителем с помощью специального разветвителя, в котором поток газа-носителя делится пополам и попадает в две капиллярные колонки.

Колонки предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами, нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 °С до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при этой температуре в течение 2 ч при объемном расходе газа-носителя от 3 до 5 см³/мин. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками.

После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. Условия хроматографирования приведены в таблице 2.

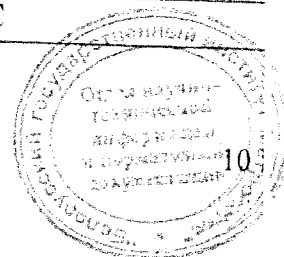
Проверяют герметичность соединений с использованием программного обеспечения прибора.

Перед началом серии анализов следует убедиться в отсутствии следовых количеств анализируемых веществ в газовых магистралях ДРП (дозатора равновесного пара) и хроматографа при заглушенном обогреваемом трубопроводе ДРП, а также проверить чистоту газохроматографической системы в целом, проведя анализ дистиллированной воды.

Контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие эксплуатационным документам прибора. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более $1 \cdot 10^{-13}$ А. Дрейф нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более $1 \cdot 10^{-12}$ А/ч. Если данные показатели не удовлетворяют установленным величинам, необходимо выявить и устранить причины.

Таблица 2 — Условия работы дозатора равновесного пара и условия хроматографирования

Условие	Значение
Параметры хроматографа	
Газ-носитель	Гелий, постоянное давление 95 кПа, режим без сброса (splitless)
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора (ПВД)	250 °С



Продолжение таблицы 2

Объемный расход водорода	30 см ³ /мин
Объемный расход воздуха	300 см ³ /мин
Температура первого изотермического участка	40 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С /мин до 110 °С
Скорость программирования температуры	50 °С /мин до 220 °С
Температура второго изотермического участка	220 °С
Длительность второго изотермического участка	2 мин
Параметры дозатора равновесного пара (Headspace Autosampler)	
Вспомогательный газ (Auxiliary Gas)	Азот
Время термостатирования виалы с пробой (Vial Equilibration Time)	40 мин (при встряхивании - 20 мин)
Температура термостата виалы с пробой (Oven Temperature)	80 °С
Температура переходной линии (Transfer Line Temperature)	145 °С
Температура манифолда (Manifold Temperature)	135 °С
Избыточное давление в виале (Vial Pressure)	1,0 бар
Время инъекции(Purge Time Offset)	0,5 мин
Объем вводимой дозы равновесного пара (Loop size)	от 1 до 3 см ³
Общее время анализа	25,2 мин

8.1.2 Приготовление градуировочных растворов

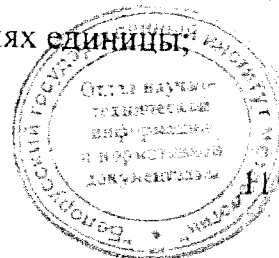
8.1.2.1 Приготовление исходного раствора хлорбензола в этиленгликоле

В мерной колбе вместимостью 25 см³, содержащей около 10 см³ этиленгликоля, взвешивают навеску от 120 до 150 мг хлорбензола с точностью до 0,5 мг. Доводят объем раствора этиленгликолем до метки и тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию хлорбензола в исходном растворе C_0 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_0 = \frac{m \cdot p \cdot 1000}{V_{исх}}, \quad (1)$$

где m – масса навески хлорбензола, мг;
 p – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;
 1000 – коэффициент пересчета объема из см³ в дм³;
 $V_{исх}$ – вместимость мерной колбы, $V_{исх} = 25$ см³.



Исходный градуировочный раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре от минус 2 °С до минус 10 °С в течение 2 мес.

8.1.2.2 Приготовление рабочего раствора № 1 хлорбензола в воде с массовой концентрацией 100 мг/дм³

Рабочий раствор № 1 хлорбензола в воде готовят из исходного раствора хлорбензола. Объем исходного раствора хлорбензола V_c , см³, необходимый для приготовления рабочего раствора № 1, с массовой концентрацией 100 мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$V_c = \frac{C_1 \cdot V_{раб}}{C_0}, \quad (2)$$

где C_1 – заданная массовая концентрация хлорбензола в рабочем растворе № 1, мг/дм³,

$$C_1 = 100 \text{ мг/дм}^3;$$

$V_{раб}$ – вместимость мерной колбы, см³, $V_{раб} = 100 \text{ см}^3$;

C_0 – массовая концентрация хлорбензола в исходном растворе, мг/дм³.

Рассчитанный объем исходного раствора V_c , см³, вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор используют в день приготовления.

8.1.2.3 Приготовление рабочего раствора № 2 хлорбензола в воде с массовой концентрацией 1 мг/дм³

Рабочий раствор № 2 хлорбензола в воде готовят из рабочего раствора № 1 хлорбензола. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 см³ рабочего раствора № 1, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор используют в день приготовления.

8.1.2.4 Приготовление градуировочных растворов для установления градуировочной характеристики

Для получения градуировочных данных используют серию из пяти свежеприготовленных градуировочных растворов. Для предотвращения потерь хлорбензола градуировочные растворы готовят непосредственно в виалах для парофазного анализа вместимостью 20,0 см³ (п. 3.2).

Готовят шкалу градуировочных растворов с массовой концентрацией от 0,005 до 0,050 мг/дм³ для хлорбензола в соответствии с таблицей 3. Конечный объем каждого градуировочного раствора должен составлять 10 см³.



Таблица 3 — Схема приготовления градуировочных растворов хлорбензола

№ градуировочного раствора	Объем рабочего раствора хлорбензола № 2, см ³	Объем дистиллированной воды, см ³	Массовая концентрация хлорбензола, мг/дм ³
1	0,05	9,95	0,005
2	0,10	9,9	0,01
3	0,20	9,8	0,02
4	0,30	9,7	0,03
5	0,50	9,5	0,05

Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки.

8.1.3 Установление градуировочной характеристики

8.1.3.1. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации хлорбензола в растворе, устанавливают по шести сериям из пяти градуировочных растворов хлорбензола.

В виалу, содержащую 10 см³ каждого градуировочного раствора, добавляют 1 г безводного сернокислого натрия и герметизируют специальной крышкой (п.3.2). Затем помещают виалу в термостат ДРП и проводят анализ при условиях, представленных в таблице 2.

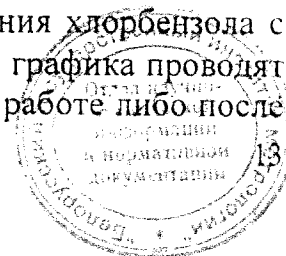
Идентификация пика хлорбензола проводится на каждом из каналов детекторов по временам удерживания при хроматографировании градуировочных растворов.

Время удерживания указывают с точностью до трех знаков после запятой, окно поиска не должно превышать ± 1 %.

Для определения времени удерживания хлорбензола градуировочный раствор № 2 с внесенным 1 г безводного сернокислого натрия (п. 8.1.2.4) хроматографируют не менее пяти раз. Время удерживания определяемого вещества определяют как среднее арифметическое результатов измерений всех определений.

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение прибора. Градуировочный график строится по результатам измерений, полученных с того канала детектора, где пересечение областей поиска с другими компонентами менее вероятно. Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида $Y = bx + a$ площади пика от массовой концентрации хлорбензола в диапазоне от 0,005 до 0,050 мг/дм³. Пик на втором канале служит для более надежной и достоверной идентификации аналита. Необходимо следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие хлорбензолу на разных каналах, не отличались более чем на 10 %.

Градуировку проводят один раз в 3 мес или после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания хлорбензола с учетом окна поиска ± 1 % и стабильности градуировочного графика проводят перед началом каждой серии анализов при периодической работе либо после



20-ти анализов при непрерывной работе хроматографа путем хроматографирования градуировочного раствора № 2 с внесенным 1 г безводного сернокислого натрия (п. 8.1.2.4).

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости значением массовой концентрации хлорбензола, содержащегося в градуировочном растворе № 2, $C_{изм}$ и значением приписанной ему массовой концентрации C_x не превысит норматива стабильности K

$$\frac{|C_{изм} - C_x|}{C_x} \cdot 100 \% \leq K, \quad (3)$$

Норматив стабильности K для хлорбензола равен 9,2 %.

Если расхождение результатов превышает указанное значение, то выясняют причины, устраняют их и проводят повторную градуировку хроматографа, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

8.1.4 Отбор и подготовка проб к измерениям

Отбирают 10 см³ водной вытяжки, помещают в виалу, содержащую 1 г безводного сернокислого натрия, герметизируют крышкой по п.3.2. Для анализа отбирают две параллельные пробы. Срок хранения проб – 7 сут при температуре от 15 °С до 25 °С.

8.2 Подготовка к выполнению измерений при определении хлорбензола в воздушных вытяжках

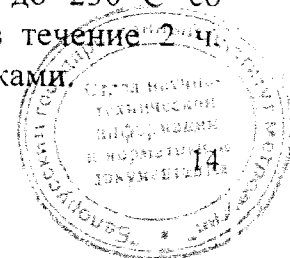
Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка хроматографа, термодесорбера и капиллярных колонок, подготовка сорбционных трубок, подготовка устройства ввода в сорбционную трубку и проверка чистоты продувочного газа, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб к измерениям.

8.2.1 Подготовка хроматографа, термодесорбера, капиллярных колонок

Подготовку хроматографа и термодесорбера проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

Кварцевые капиллярные колонки соединяют параллельно с одним испарителем с помощью специального разветвителя, в котором поток газаносителя делится пополам и попадает в две капиллярные колонки. °

Кварцевые капиллярные колонки предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами, нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 °С до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при этой температуре в течение 2 ч. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками.



После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам, устанавливают расход газа-носителя через капиллярные колонки при начальной рабочей температуре (45 °С) и проверяют герметичность соединений.

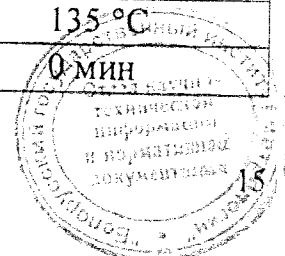
Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. Условия работы термодесорбера и условия хроматографирования приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Условия работы термодесорбера

Условие	Значение
Температура крана	160 °С
Температура переходной линии	180 °С
Объемный расход газа – носителя	10 см ³ /мин
Температура ловушки (нижняя)	минус 10 °С
Температура продувки	40 °С
Объемный расход продувочного газа	5 см ³ /мин
Время продувки	0,5 мин
Температура десорбции	250 °С
Объемный расход продувочного газа	30 см ³ /мин
Время десорбции	8 мин
Температура ловушки (верхняя)	250 °С
Скорость нагрева	500 °С/мин
Время нагрева	2 мин
Температура трубки	280 °С
Объемный расход продувочного газа	100 см ³ /мин
Время очистки	25 мин

Таблица 5 – Условия проведения газохроматографического анализа

Условие	Значение
Температура детектора (ПВД)	250 °С
Температура испарителя	220 °С
Режим ввода пробы	-
Режим термостата колонок	
Температура первого изотермического участка	45 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С/мин
Температура второго изотермического участка	135 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин



Продолжение таблицы 5

Скорость программирования температуры	20 °С/мин
Температура третьего изотермического участка	220 °С
Длительность третьего изотермического участка	7 мин
Давление на входе в колонку	52,694 кПа
Сброс газа-носителя	-
Объемный расход поддувного газа	50 см ³ /мин
Объемный расход водорода	50 см ³ /мин
Объемный расход воздуха	500 см ³ /мин
Общее время анализа	36,25 мин

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих разделение определяемых веществ.

Контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие эксплуатационным документам прибора. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более $2 \cdot 10^{-14}$ А. Дрейф нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более $4 \cdot 10^{-13}$ А/ч. Если данные показатели не удовлетворяют установленным величинам, необходимо выявить и устранить причины.

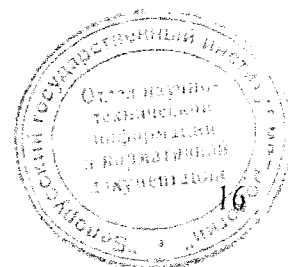
8.2.2 Подготовка к работе сорбционных трубок

При первичном кондиционировании сорбционную трубку устанавливают в термостат десорбера в соответствии с инструкцией по эксплуатации и постепенно повышают температуру от 100 °С до 300 °С через три или четыре ступени, при объемном расходе инертного газа (азота) около 100 см³/мин. Время кондиционирования новой трубки должно быть не менее 1 часа. Температура кондиционирования не должна превышать максимальную рабочую температуру самого термолабильного сорбента.

При последующем кондиционировании сорбционных трубок температуру кондиционирования можно задавать на величину от 10 °С до 20 °С выше температуры десорбции, а время от 15 до 30 мин.

После кондиционирования сорбционную трубку необходимо проверить на чистоту, проведя холостой анализ при условиях хроматографирования, указанных в таблице 5. В случае наличия примесей повторить процедуру кондиционирования.

Подготовленные к работе сорбционные трубки закрывают заглушками и хранят в герметичной таре (типа эксикатор), в которую при длительном хранении необходимо положить несколько мешочков с активированным углем.



8.2.3 Подготовка устройства ввода в сорбционную трубку и проверка чистоты продувочного газа

Подготовку устройства ввода в сорбционную трубку проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

Для продувки сорбционных трубок используют продувочный газ: азот, прошедший через фильтры очистки.

Для проверки чистоты продувочного газа сорбционная трубка помещается в устройство ввода и в течение 25 мин продувается газом без ввода градуировочного раствора с объемным расходом 100 см³/мин. После этого сорбционную трубку помещают в термодесорбер и проводят анализ при условиях работы термодесорбера (таблица 4) и хроматографирования (таблица 5). Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, то газ можно использовать для продувки сорбционной трубки.

При наличии пиков на хроматограмме необходимо поставить дополнительные фильтры очистки газа или заменить баллон с газом.

8.2.4 Приготовление градуировочных растворов

8.2.4.1 Исходный раствор хлорбензола в метаноле

В мерной колбе вместимостью 100 см³, содержащей около 20 см³ метилового спирта, взвешивают навеску массой 125 мг определяемого вещества с точностью до 0,1 мг. Доводят объем раствора метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Исходный раствор стабилен при хранении в колбах с притертыми пробками при температуре от 2 °С до 8 °С в течение 1 мес.

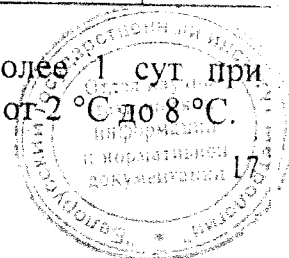
8.2.4.2 Приготовление градуировочных растворов для установления градуировочной характеристики

Градуировочные растворы хлорбензола готовят в мерных колбах вместимостью 25 см³. Для этого в каждую мерную колбу, содержащую около 10 см³ метилового спирта, вносят исходный раствор, в количестве в соответствии с таблицей 6, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 6– Схема приготовления градуировочных растворов хлорбензола

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, см ³	1,0	2,5	5,0	8,0	10,0
Масса хлорбензола в 1 мм ³ градуировочного раствора, мкг	0,05	0,125	0,25	0,4	0,5

Срок хранения градуировочных растворов – не более 1 сут при хранении в колбах с притертыми пробками при температуре от 2 °С до 8 °С.



8.2.5 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) хроматографического пика от массы хлорбензола, устанавливают по трем сериям из пяти растворов.

Для ввода градуировочных растворов в сорбционную трубку и последующей отдувки растворителя используют устройство ввода в сорбционную трубку. С помощью микрошприца, проткнув иглой стекловату, наносят 1 мм^3 каждого градуировочного раствора на поверхность сорбента сорбционной трубки со стороны отбора пробы (отсутствия бирки).

Далее отдувают растворитель из сорбционной трубки в течение 1 мин. с объемным расходом $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ (для метанола). По окончании продувки сорбционную трубку помещают в термодесорбер и проводят анализ при условиях, приведенных в таблицах 4, 5. Для каждого градуировочного раствора из серии надо использовать разные сорбционные трубки.

Идентификация пика хлорбензола проводится на каждом из каналов детекторов по временам удерживания при хроматографировании градуировочных растворов.

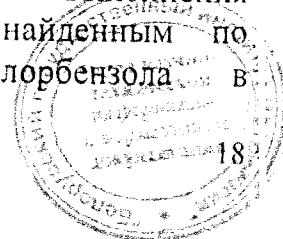
Время удерживания указывается с точностью до трех знаков после запятой, окно поиска не должно превышать $\pm 1 \%$.

Для определения времени удерживания хлорбензола градуировочный раствор № 2 (п. 8.2.4.2) хроматографируют не менее пяти раз. Время удерживания определяемого вещества определяют как среднее арифметическое результатов измерений всех определений.

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение прибора. Градуировочный график строится по результатам измерений, полученных с того канала детектора, где пересечение областей поиска с другими компонентами менее вероятно. Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида $Y = bx$ площади (высоты) пика от массы вещества в диапазоне от 0,05 до 0,50 мкг. Пик на втором канале служит для более надежной и достоверной идентификации аналита. Необходимо следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие хлорбензолу на разных каналах, не отличались более, чем на 10 %.

Градуировку проводят один раз в 3 мес, а также после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания хлорбензола с учетом окна поиска $\pm 1 \%$ и стабильности градуировочного графика проводят перед началом каждой серии анализов при периодической работе либо после 20-ти анализов при непрерывной работе хроматографа путем хроматографирования градуировочного раствора № 2, полученного согласно таблице 5.

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости значением массы хлорбензола в



градуировочном растворе № 2, $G_{изм}$ и приписанной ему значением, G_x , не превысит норматива стабильности, K

$$\frac{|G_{изм} - G_x|}{G_x} \cdot 100 \% \leq K \quad (4)$$

Норматив стабильности K равен 6,6 %.

Если расхождение результатов превышает указанное значение, то выясняют причины, устраняют их и проводят повторную градуировку прибора, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

8.2.6 Отбор и подготовка проб к измерениям

Для приготовления воздушных вытяжек используют климатокамеру или эксикатор объемом не менее 7,5 дм³. Для отбора проб из эксикатора в отверстие его крышки вставляют резиновую пробку с двумя отводными трубками: одна – немного не доходящая до дна, вторая – оканчивающаяся под пробкой с таким расчетом, чтобы при взятии пробы протягиваемый воздух проходил через всю емкость. Воздух с объемным расходом 100 см³/мин аспирируют через 2 сорбционные трубки, присоединенные к емкости с образцом, в течение 25 мин. Одновременно отбирают две параллельные пробы. При использовании эксикатора ко второй трубке присоединяют стеклянный тройник, позволяющий одновременно отбирать две пробы.

Сорбционную трубку подключают маркированным концом (со стороны имеющего большую эффективность сорбента при использовании комбинированных трубок) к аспиратору.

Контрольную пробу воздуха отбирают аспиратором из емкости без образца, выдержанной в аналогичных с испытуемым образцом условиях.

После отбора пробы воздуха сорбционные трубки отсоединяют от аспиратора и закрывают заглушками.

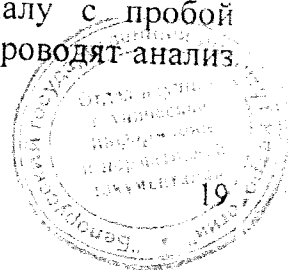
Если анализ проб не будет проводиться в течение 8 ч после отбора, то контейнер с сорбционной трубкой дополнительно помещают в герметичную емкость с чистым белым хлопчатобумажным мешочком, заполненным активированным углем.

Максимальный срок хранения проб – не более 2 нед при температуре от 15 °С до 25 °С.

9 Порядок выполнения измерений

9.1. Порядок выполнения измерений при определении хлорбензола в водных вытяжках

После выхода хроматографа и ДРП на режим виалу с пробой помещают в термостат для контейнеров с виалами в ДРП и проводят анализ при условиях, приведенных в таблице 2.



Предварительно проводят анализ контрольной пробы. Обработка контрольной пробы происходит при тех же условиях, что и испытываемых проб.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика хлорбензола по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации (массы) по предварительно установленной градуировочной характеристике согласно п.10.1.

9.2. Порядок выполнения измерений при определении хлорбензола в воздушных вытяжках

После проведения отбора пробы и выхода хроматографа и термодесорбера на режим сорбционную трубку помещают в печь термодесорбера и проводят измерения при условиях, приведенных в таблицах 4, 5. Десорбция происходит в направлении, обратном направлению отбора пробы.

Предварительно проводят анализ контрольной пробы. Обработка контрольной пробы происходит при тех же условиях, что и испытываемых проб.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика хлорбензола по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации (массы) по предварительно установленной градуировочной характеристике согласно п.10.2.

Результаты промежуточных измерений и значений влияющих величин фиксируют записью в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами предприятия.

10 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют следующим способом:

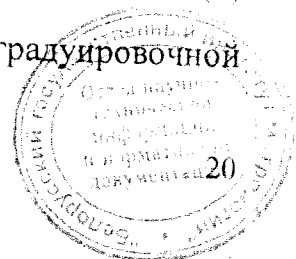
10.1 Массовую концентрацию хлорбензола, содержащегося в водной вытяжке X , мг/дм³, рассчитывают по установленной по 8.1.3.1 градуировочной характеристике.

10.2 Массу хлорбензола G , адсорбированного из воздушной вытяжки, рассчитывают по установленной в п. 8.2.5 градуировочной характеристике с помощью системы обработки данных. Масса хлорбензола в 1 мм³ градуировочного раствора соответствует массе этого вещества в 2,5 дм³ отбираемого воздуха.

Массовую концентрацию хлорбензола, выделившегося из образца в воздушную среду, X , мг/м³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{G}{V_0}, \quad (5)$$

где G - масса хлорбензола в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;



V_0 – объем отобранного воздуха, дм^3 .

Полученные результаты регистрируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

10.3 За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений \bar{X} , мг/дм^3 (мг/м^3), которое вычисляют по формуле

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (6)$$

где X_1, X_2 — значения массовых концентраций хлорбензола в каждой из двух проб параллельных измерений в водной (воздушной) вытяжке, мг/дм^3 (мг/м^3).

Вычисление массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке в диапазоне измерений от 0,005 до 0,050 мг/дм^3 выполняют с точностью до четвертого десятичного знака, с округлением окончательного результата измерений до третьего знака, в воздушной вытяжке – выполняют в диапазоне измерений от 0,02 до 0,10 мг/м^3 с точностью до четвертого десятичного знака с округлением окончательного результата измерений до третьего знака, в диапазоне от 0,1 до 0,2 мг/м^3 выполняют с точностью до третьего десятичного знака, с округлением окончательного результата измерений до второго знака.

Результаты измерений после обработки заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

11 Форма представления результатов измерений

11.1 Результаты измерений оформляют протоколом по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

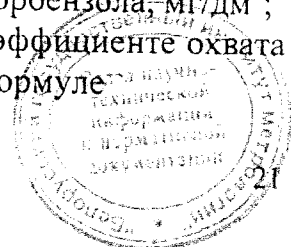
Результаты должны включать следующую информацию:

- наименование (шифр) пробы;
- дату проведения измерений;
- результаты измерений;
- фамилию оператора.

Результат измерения массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке представляют в форме:

«Массовая концентрация хлорбензола в водной вытяжке _____, составила $(\bar{X} \pm U)$ мг/дм^3 , $k = 2$, $P = 0,95$ »,

где \bar{X} – результат измерений массовой концентрации хлорбензола, мг/дм^3 ;
 U – расширенная неопределенность, мг/дм^3 , при коэффициенте охвата $k = 2$ и вероятности охвата 0,95, рассчитывается по формуле



$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (7)$$

где $U(X)$ – относительная расширенная неопределенность, %, согласно таблице 1;
0,01 – коэффициент пересчета из процентов в доли единицы.

Результат измерения массовой концентрации хлорбензола в воздушной вытяжке представляют в форме:

«Массовая концентрация хлорбензола в воздушной вытяжке _____, составила $(\bar{X} \pm U)$ мг/м³, $k = 2$, $P = 0,95$ »,

где \bar{X} – результат измерений массовой концентрации хлорбензола, мг/м³;
 U – расширенная неопределенность, мг/м³, при коэффициенте охвата $k = 2$ и вероятности охвата 0,95, рассчитывается по формуле (7)

Значения массовой концентрации хлорбензола и расширенной неопределенности указывают с округлением до третьего знака.

11.2 Если полученное среднее арифметическое значение массовых концентраций хлорбензола в водной (воздушной) вытяжке \bar{X} , мг/дм³ (мг/м³), меньше нижней границы или больше верхней границы его диапазона измерения, то дают одностороннюю оценку массовой концентрации в виде

$$\bar{X} < (C_{min}) \quad (8)$$

$$\bar{X} > (C_{max}), \quad (9)$$

где (C_{min}) – нижняя граница диапазона измерения массовой концентрации хлорбензола в водной (воздушной) вытяжке, мг/дм³ (мг/м³) (таблица 1);
 (C_{max}) – верхняя граница диапазона измерения массовой концентрации хлорбензола в водной (воздушной) вытяжке, мг/дм³ (мг/м³) (таблица 1).

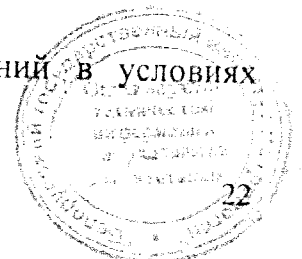
12 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности получаемых результатов измерений осуществляют на основе:

- контроля результатов измерений, полученных в условиях повторяемости;
- контроля результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности.

12.1 Проверка приемлемости результатов измерений

12.1.1 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости



Проверку приемлемости результатов осуществляют согласно п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6. Результаты измерений должны быть получены в условиях повторяемости.

Если относительное значение разности между результатами двух параллельных измерений не превышает предела повторяемости r , то все результаты параллельных измерений признаются приемлемыми, и окончательный результат измерения является их средним арифметическим:

$$\frac{|X_2 - X_1| \cdot 100}{\bar{X}} \leq r \quad (10)$$

где X_1, X_2 — значения результатов двух измерений, полученных в условиях повторяемости, мг/дм³ (мг/м³).

\bar{X} — среднее арифметическое значение результатов двух измерений, полученных в условиях повторяемости, рассчитанное по (6), мг/дм³ (мг/м³);

r — предел повторяемости для двух параллельных измерений, %, значение которого приведено в таблице 1.

При невыполнении условия (10) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

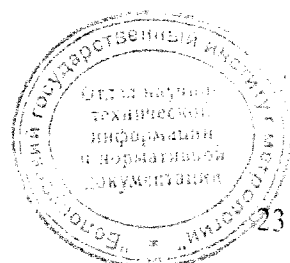
12.1.2 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности

Контроль промежуточной прецизионности результатов измерений проводится с периодичностью и в соответствии с процедурами, установленными в документах системы менеджмента лаборатории и руководствуясь принципами СТБ ИСО 5725-6 с использованием рабочих проб. Контроль обязателен после ремонта оборудования или существенных изменений условий выполнения измерений.

Значение относительной разности между двумя результатами измерений, полученными в условиях промежуточной прецизионности, не должно превышать предела промежуточной прецизионности.

Результаты измерений, проведенных в условиях промежуточной прецизионности, считают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|X_{2(TO)} - X_{1(TO)}| \cdot 100}{\bar{X}_{(TO)}} \leq r_{I(TO)}, \quad (11)$$



где $X_{1(TO)}$, $X_{2(TO)}$ – значения единичных результатов измерений, полученные в условиях промежуточной прецизионности, мг/дм³ (мг/м³);
 $\bar{X}_{(TO)}$ – среднее арифметическое результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, мг/дм³ (мг/м³);
 $r_{(TO)}$ – предел промежуточной прецизионности, %, значение которого приведено в таблице 1.

Результаты измерений должны быть получены с изменяющимися факторами «время» и «оператор».

При невыполнении условия (11) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

12.2 Проверка стабильности результатов измерений

12.2.1 Стабильность результатов измерений может быть проверена с использованием контрольной карты Шухарта в соответствии с СТБ ИСО 5725-6.

При построении контрольной карты используют один из градуировочных растворов из середины диапазона массовых концентраций хлорбензола.

В качестве контролируемого параметра рассматривают размах w , мг/дм³ (мг/м³), (разность наибольшего и наименьшего значений) результатов измерения массовой концентрации хлорбензола, полученных в условиях промежуточной прецизионности (п.12.1.2)

$$w = X_{1(TO)} - X_{2(TO)}, \quad (12)$$

где $X_{1(TO)}$, $X_{2(TO)}$ – значения результатов единичных измерений, полученные в условиях промежуточной прецизионности, мг/дм³, рассчитанные согласно разделу 10.

Рассчитывают параметры контрольной карты согласно выражениям:
 – центральную линию

$$UCL = d_2 \cdot S_{r(TO)}, \quad (13)$$

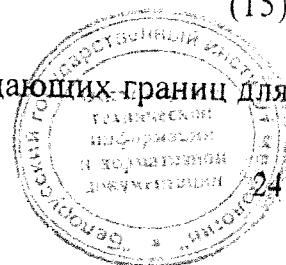
где $d_2 = 1,128$ (коэффициент для расчета центральной линии для $n = 2$);
 – границы регулирования

$$UCL = D_2 \cdot S_{r(TO)}, \quad (14)$$

где $D_2 = 3,686$ (коэффициент для расчета границы регулирования для $n = 2$);
 – предупреждающие границы

$$UCL = D_2(2) \cdot S_{r(TO)}, \quad (15)$$

где $D_2(2) = 2,384$ (коэффициент для расчета предупреждающих границ для $n = 2$);



$S_{H(TO)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности согласно таблице 1, %.

Графически на карту наносят центральную линию, предупреждающую границу и границу регулирования; по оси абсцисс (ось x) откладывают дату проведения анализа, по оси ординат (ось y) – рассчитанный по формуле (12) размах w .

Полученные значения заносят в лист данных контрольной карты форма которой приведена в таблице 6.

Таблица 6 — Форма листа данных контрольной карты

Дата проведения анализа	Наблюдаемые значения, мг/дм ³		Размах w , мг/дм ³	Описание
	$X_{1(TO)}$	$X_{2(TO)}$		
			Сумма	
			Среднее значение	$\bar{w}/1_2$

Интерпретацию результатов проводят в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-6 п. 6.


Разработчики:

Ведущий научный сотрудник, к.т.н.

Ведущий химик

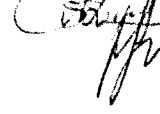
Стажер младшего научного сотрудника

Химик

 Л.С. Ивашкевич

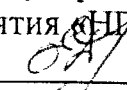
 Т.А. Шидловская

 А.Л. Дорогова

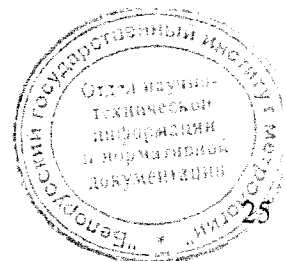
 И.М. Капелько

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора по научной работе государственного предприятия «НИЦГ»

 Е. В. Дроздов

« 21 » _____ 2020 г.



Приложение А
(обязательное)

**АЛГОРИТМ РАСЧЕТА И ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТАРЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА В
ВОДНЫХ СРЕДАХ**

А.1 Измерительная задача: измерение массовой концентрации хлорбензола в диапазоне от 0,005 до 0,050 мг/дм³ в водных средах, выделяемого из изделий из поликарбоната, (далее — образцов) методом газовой хроматографии.

Измерение массовой концентрации в водных средах согласно МВИ включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации хлорбензола в растворе;
- подготовка проб к измерениям;
- хроматографирование на газовом хроматографе с ДРП, капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором (далее — ПИД).

А.2 Математическая модель измерения массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке X , мг/дм³, с учетом оценки прецизионности и оценки смещения метода

$$X = C \cdot \frac{F}{Rec} \quad (A.1)$$

где C – массовая концентрация хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм³;

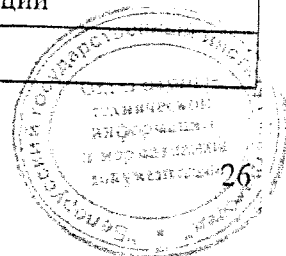
F – поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации, в относительных единицах;

Rec – степень извлечения, в относительных единицах.

Значение оценки поправочных множителей F и Rec предполагают равным 1.

Таблица А.1 – Входные величины для оценки суммарной стандартной неопределенности, единицы измерения, определение или описание

Величина	Единица измерения	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением		
F	-	поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации
Rec	-	степень извлечения



Продолжение таблицы А.1

Величина	Единица измерения	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные проведением измерений		
C	мг/дм ³	массовая концентрация хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике
Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором и пробоподготовкой		
V_1	см ³	объем пробы, взятый для анализа

А.3 Анализ входных величин

Расчет неопределенности измерений проводят в соответствии с СТБ ИСО 5725-6, [1], [2], [3].

Исходя из модели измерений и анализа измерительной процедуры, можно выделить следующие источники неопределенности массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке:

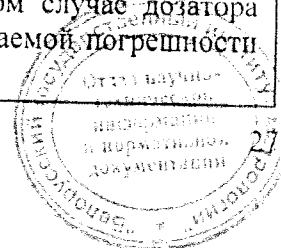
- 1) объем пробы, взятый для анализа;
- 2) неопределенность, обусловленная построением градуировочного графика;
- 3) неопределенность, обусловленная повторяемостью результатов измерений и смещением.

А.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором и пробоподготовкой

Входные величины, связанные с пробоотбором и пробоподготовкой:
– объем пробы, взятый для анализа, V_1 , см³.

Таблица А.2 – Анализ входных величин, источником которых является процедура пробоотбора и пробоподготовки

Входная величина	Анализ входной величины
Объем пробы, взятый для анализа V_1 , см ³	<p>Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 10 см³ Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5\%$</p> <p>Погрешность объема, отмеряемого дозатором $\Delta_{V_1} = \frac{D_{10} \cdot \delta_{V_1}}{100}$</p> <p>Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{\Delta_{V_1}}{V_1 \cdot \sqrt{6}}$</p>
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допустимых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае дозатора пипеточного, диапазон измерений от 1 до 10 см ³ , пределы допустимой погрешности не более $\pm 0,5\%$ для максимальных объемов	



Влиянием колебания температуры в лаборатории в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ и объемным расширением жидкости пренебрегаем, так как эти вклады в значение стандартной неопределенности незначительны.

А.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:

– массовая концентрация хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике, C , мг/дм^3 .

Анализ входных величин, источником которых является процедура проведения измерений, представлен в таблице А.3.

Таблица А.3 – Анализ входных величин, связанных с проведением измерений

Входная величина: массовая концентрация хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике, C , мг/дм^3	Тип оценивания неопределенности: А Вид распределения нормальный Значение оценки: C , мг/дм^3 Суммарная стандартная неопределенность: обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика.
---	--

К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, относят:

– случайные эффекты, результатом которых являются неопределенности приписанных исходных значений массовой концентрации хлорбензола в градуировочных растворах;

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

Неопределенность $u(C, x_i)$ массовой концентрации хлорбензола в растворе пробы из-за неопределенности значения массовой концентрации хлорбензола в i -ом градуировочном растворе можно определить по приближенной формуле

$$u(C, x_i) = \frac{u(x_i)}{N}, \quad (\text{А.2})$$

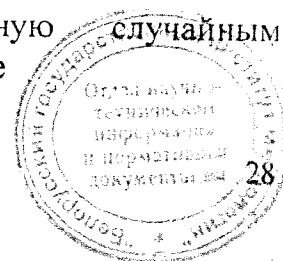
где $u(x_i)$ – неопределенность приписанного значения массовой концентрации хлорбензола в i -ом градуировочном растворе, мг/дм^3 ;

N – количество градуировочных растворов (точек на графике).

Суммарную неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовой концентрации хлорбензола в растворе во всех градуировочных растворах рассчитывают по следующей формуле

$$u(C, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{N}\right)^2}, \quad (\text{А.3})$$

Составляющую неопределенности, обусловленную случайными колебаниями выходного сигнала, рассчитывают по формуле



$$u(C,y)/C = S_{x(отн)}, \quad (A.4)$$

где $S_{x(отн)}$ рассчитывают по формуле (A.10).

В качестве составляющих неопределенности, обусловленных построением градуировочного графика $u(C,x)/C$ и $u(C,y)/C$, принимают максимальные из значений, полученных для каждого уровня массовой концентрации хлорбензола в градуировочном растворе.

A.3.3 Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением

Составляющую неопределенности, связанную с фактором сходимости (возможные расхождения между параллельными измерениями) с учетом того, что за результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, рассчитывают по формуле

$$u(F_{cx})/X = \frac{S_r}{100\sqrt{2}}, \quad (A.5)$$

где S_r – относительное стандартное отклонение повторяемости, %, полученное по уравнению (A.14).

Стандартная неопределенность, обусловленная смещением метода при извлечении хлорбензола из изделий из поликарбоната, в водную вытяжку, $u(\overline{Rec})$, мг/дм³, равна

$$u(\overline{Rec}) = \overline{Rec} \sqrt{\left(\frac{u(\overline{P})}{\overline{P}}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{P}_o)}{\overline{P}_o}\right)^2 + \left(\frac{u(V_o)}{V_o}\right)^2}, \quad (A.6)$$

где \overline{Rec} – средняя степень извлечения, мг/м³;

$u(\overline{P})$ – неопределенность массовой концентрации хлорбензола в пробах с добавкой, мг/дм³;

$u(\overline{P}_o)$ – неопределенность массовой концентрации хлорбензола в пробе без добавки, мг/дм³;

$u(V_o)$ – неопределенность объема раствора, внесенного в пробу, см³.

A.4 Результаты наблюдений

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) МВИ используют:

- градуировочные растворы с различной массовой концентрацией хлорбензола для установления градуировочных характеристик;
- водные вытяжки из образцов изделий из поликарбоната и модельные пробы для установления показателей прецизионности;



– водные вытяжки из образцов изделий из поликарбоната, с внесенным раствором точной массовой концентрации хлорбензола $0,02 \text{ мг/дм}^3$, для оценки показателя правильности.

А.4.1 Результаты наблюдений при построении градуировочного графика

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно п. 2.3.3.2 [11].

При построении градуировочного графика определяют:

- среднее значение площади пика \bar{y}_j для p измерений градуировочных растворов j -ого уровня;
- функциональную зависимость

$$y = a + bx, \quad (\text{A.7})$$

где y – площадь пика, установленная хроматографом для массовой концентрации хлорбензола в градуировочном растворе, мВ·мин;
 x – массовая концентрация хлорбензола в градуировочном растворе, мг/дм³;
 a и b – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями

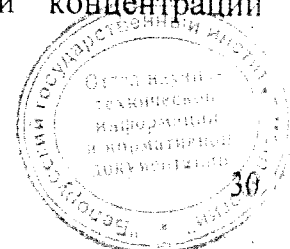
$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N \bar{y}_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i \bar{y}_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{A.8})$$

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{A.9})$$

где N – общее количество исследований, $N = 30$;
 x_i – приписанное значение массовой концентрации в i -ом градуировочном растворе, мг/дм³;
 y_i – среднее значение площади пика для i -го градуировочного раствора, мВ·мин.
– относительное стандартное отклонение для массовой концентрации хлорбензола в растворе j -ого уровня $S_{xj(\text{отн})}$

$$S_{xj(\text{отн})} = \frac{S_{xj}}{x_j}, \quad (\text{A.10})$$

где S_{xj} – стандартное отклонение значения массовой концентрации хлорбензола в растворе для j -ого уровня мг/дм³,



$$S_v = \frac{S_0}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{\bar{y}_j^{-2}}{b^2 \sum x_j^2}}, \quad (\text{A.11})$$

где S_0 – остаточное стандартное отклонение.

Расчет остаточного стандартного (стандартного отклонения разности между экспериментальными и расчетными значениями площади пиков) производится по формуле

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_j)^2}{N - 1}}, \quad (\text{A.12})$$

где y_j – расчетное значение площади пика для градуировочных растворов j -ого уровня, полученное по уравнению (A.7), мВ·мин;
 y_i – площадь пика i -го градуировочного раствора, мВ·мин.

А.4.2 Результаты наблюдений при оценке неопределенности, обусловленной повторяемостью результатов измерений и смещением метода

По результатам внутрिलाбораторных исследований в условиях повторяемости определяют относительное стандартное отклонение повторяемости S_r , %

$$S_r, \% = \frac{S_r}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (\text{A.13})$$

где \bar{X} – среднее арифметическое результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, массовой концентрации хлорбензола, мг/дм³;
 S_r – стандартное отклонение повторяемости, мг/дм³, вычисляют по формуле

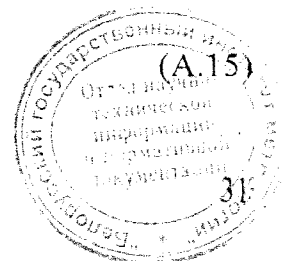
$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (X_{i1} - X_{i2})^2}{2p}}, \quad (\text{A.14})$$

где X_{i1}, X_{i2} – результаты измерений, полученные в условиях повторяемости, массовой концентрации хлорбензола, при i -ом наборе условий измерений, мг/дм³;
 p – общее число измерений.

По результатам внутрिलाбораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

– величину степени извлечения \overline{Rec} , мг/дм³,

$$Rec = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (\text{A.15})$$



где y – массовая концентрация хлорбензола, внесенного в пробу, мг/дм³;
 P_o – массовая концентрация хлорбензола в пробе без добавки, мг/дм³;
 P_i – результат измерения массовой концентрации хлорбензола в пробе с
 добавкой, мг/дм³.

А.5 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

А.6 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

А.7 Бюджет неопределенности

Относительная суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке

$$u(X)/X = \sqrt{\left(\frac{u(C,y)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(C,x)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{Rec})}{\overline{Rec}}\right)^2 + \left(\frac{u(F_{cx})}{X}\right)^2}. \quad (\text{A.16})$$

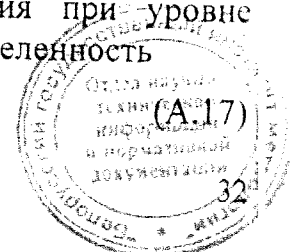
Таблица А.4 – Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке

Влияющая величина	Значение оценки	Относительный вклад неопределенности
Случайные колебания при измерении сигнала C , мг/дм ³	C	$\frac{u(C,y)}{C}$
Случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массовой концентрации хлорбензола в градуировочных растворах C , мг/дм ³	C	$\frac{u(C,x)}{C}$
Объем пробы, взятый для анализа, V_1 , см ³	V_1	$\frac{u(V_1)}{V_1}$
Фактор сходимости F_{cx}	1	$\frac{u(F_{cx})}{X}$
Смещение метода измерений Rec	1	$\frac{u(\overline{Rec})}{\overline{Rec}}$

А.8 Расширенная неопределенность

Коэффициент охвата для нормального распределения при уровне доверия 0,95 равен 2. Относительная расширенная неопределенность

$$U(X) = k \cdot u(X)/X = 2 \cdot u(X)/X$$



Приложение Б
(обязательное)

**АЛГОРИТМ РАСЧЕТА И ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА В
ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ**

Б.1 Измерительная задача: Измерительная задача: измерение массовых концентраций хлорбензола в диапазоне от 0,020 до 0,200 мг/м³ в воздушных вытяжках из изделий, включающих поликарбонат (далее — образцов) методом газовой хроматографии.

Измерение массовых концентраций хлорбензола в воздушных вытяжках согласно МВИ включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массы хлорбензола в пробе;
- подготовка проб к измерениям;
- хроматографирование на газовом хроматографе с двустадийным термодесорбером, капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором (далее — ПИД).

Б.2 Математическая модель измерения массовой концентрации хлорбензола в воздушной вытяжке X , мг/м³, с учетом оценки прецизионности и оценки смещения метода

$$X = \frac{G \cdot F}{V_0 \cdot Re c}, \quad (Б.1)$$

где G — масса хлорбензола в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 — объем отобранного воздуха, дм³;

F — поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации, в относительных единицах;

$Re c$ — степень извлечения, в относительных единицах.

Значение оценки поправочных множителей F и $Re c$ предполагают равным 1.

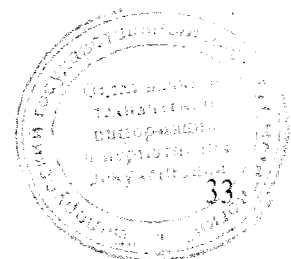


Таблица Б.1 – Входные величины для оценки суммарной стандартной неопределенности, единицы измерения, определение или описание

Величина	Единица измерения	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором		
V_0	дм ³	объем отобранного воздуха
Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением		
F	-	поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации
Rec	-	степень извлечения
Составляющие неопределенности, обусловленные проведением измерений		
G	мкг	масса хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике

Б.3 Анализ входных величин

Расчет неопределенности измерений проводят в соответствии с СТБ ИСО 5725-6, [1], [2], [3].

Исходя из модели измерений и анализа измерительной процедуры, можно выделить следующие источники неопределенности массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде:

- 1) объем отобранного воздуха;
- 2) неопределенность, обусловленная построением градуировочного графика;
- 3) неопределенность, обусловленная повторяемостью результатов измерений и смещением.

Б.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором

Входные величины, связанные с пробоотбором:

– объем отобранного воздуха, V_0 , дм³.

Таблица Б.2 – Анализ входных величин, источником которых является процедура пробоотбора



Входная величина	Анализ входной величины
Объемный расход воздуха v , $\text{дм}^3/\text{мин}$	<p>Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный. Значение оценки $v = 0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 5 \%$ Диапазон измерений объемного расхода $D_v = 0,20 - 0,02 = 0,18 \text{ дм}^3/\text{мин}$ Относительная стандартная неопределенность:</p> $u(v_t)/v_t = \frac{D_v \cdot \delta_v}{v \cdot 100\sqrt{3}}$ $u(v_t)/v_t = \frac{5 \cdot 0,18}{0,1 \cdot 100\sqrt{3}} = 0,05196$
<p>Составляющую стандартной неопределенности, связанную с объемным расходом определяют на основании информации о пределах допускаемой приведенной погрешности средства измерений объемного расхода $\pm 5 \%$, согласно свидетельству с поверке аспиратора Хроматэк ПВ-2, диапазон измерений от $0,02 \text{ дм}^3/\text{мин}$ до $0,20 \text{ дм}^3/\text{мин}$</p>	
Время отбора воздуха τ , мин	<p>Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: $\tau = 25 \text{ мин}$ Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5 \%$ Относительная стандартная неопределенность:</p> $u(\tau)/\tau = \frac{0,0050}{\sqrt{3}} = 0,00289$
<p>Составляющая стандартной неопределенности, связанная с временем отбора, будет определяться на основании информации о пределах основной относительной погрешности измерения времени $\pm 0,5 \%$ аспиратора Хроматэк ПВ-2</p>	
Объем исследуемого воздуха V_0 , дм^3	<p>Тип оценивания неопределенности В Вид распределения нормальный Значение оценки: V, дм^3. Относительная суммарная стандартная неопределенность объема исследуемого воздуха</p> $\frac{u(V_0)}{V_0} = \sqrt{\frac{u^2(v)}{v^2} + \frac{u^2(\tau)}{\tau^2}}$ $\frac{u(V_0)}{V_0} = \sqrt{0,05196^2 + 0,00289^2} = 0,05204$

Б.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:
– масса хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике, G , мкг .

Анализ входных величин, источником которых является процедура проведения измерений, представлен в таблице Б.3.

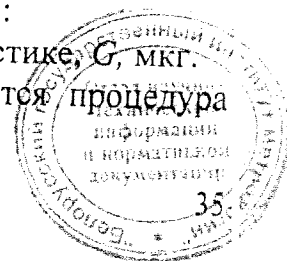


Таблица Б.3 – Анализ входных величин, связанных с проведением измерений

Входная величина: масса хлорбензола, найденная по градуировочной характеристике G , мкг	Тип оценивания неопределенности: А Вид распределения нормальный Значение оценки: G , мкг Суммарная стандартная неопределенность: обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика.
---	---

К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, относят:

– случайные эффекты, результатом которых являются неопределенности приписанных исходных значений массовой концентрации хлорбензола в градуировочных растворах;

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

Неопределенность $u(G, x_i)$ массы хлорбензола в пробе из-за неопределенности значения массы хлорбензола в 1 мм^3 i -го градуировочного раствора можно определить по приближенной формуле

$$u(G, x_i) = \frac{u(x_i)}{N}, \quad (\text{Б.2})$$

где $u(x_i)$ – неопределенность приписанного значения массы хлорбензола в 1 мм^3 i -го градуировочного раствора, мкг;

N – количество градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика (точек на графике).

Суммарную неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массы хлорбензола во всех градуировочных растворах рассчитывают по следующей формуле

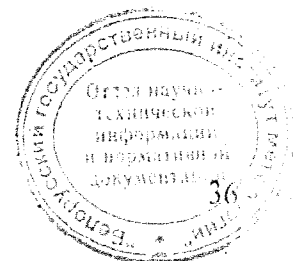
$$u(G, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{N} \right)^2}, \quad (\text{Б.3})$$

Составляющую неопределенности, обусловленную случайными колебаниями выходного сигнала, рассчитывают по формуле

$$u(G, y)/G = S_{x(\text{отн})}, \quad (\text{Б.4})$$

где $S_{x(\text{отн})}$ рассчитывают по формуле (А.12).

В качестве составляющих неопределенности, обусловленных построением градуировочного графика $u(G, x)/G$ и $u(G, y)/G$, принимает максимальные из значений, полученных для каждого уровня массы хлорбензола в 1 мм^3 градуировочного раствора.



Б.3.3 Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением

Составляющую неопределенности, связанную с фактором сходимости (возможные расхождения между параллельными измерениями) с учетом того, что за результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, рассчитывают по формуле

$$u(F_{cx})X = \frac{S_r}{100\sqrt{2}}, \quad (\text{Б.5})$$

где S_r – относительное стандартное отклонение повторяемости, %, полученное по уравнению (А.16).

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная смещением метода при извлечении хлорбензола из воздушной среды на твердый сорбент, $\frac{u(\overline{Rec})}{\overline{Rec}}$, мг/м³, равна

$$u(\overline{Rec}) / \overline{Rec} = \frac{\sqrt{u(\overline{P})^2 + u(P_o)^2}}{\overline{P} - P_o}, \quad (\text{Б.6})$$

где $u(\overline{P})$ – неопределенность массовой концентрации хлорбензола в пробах с добавкой, мг/м³

$$u(\overline{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=10} (\overline{P} - P_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (\text{Б.7})$$

где $u(P_o)$ – неопределенность массовой концентрации хлорбензола в пробе без добавки, мг/м³

$$u(P_o) = \sqrt{\left(\frac{(S_r / 100 \cdot C_{\min})^2}{n} \right)}. \quad (\text{Б.8})$$

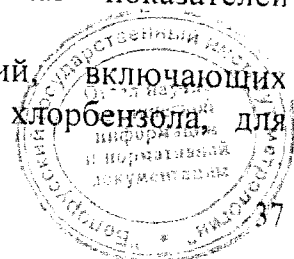
Б.4 Результаты наблюдений

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) МВИ используют

– градуировочные растворы с различной массой хлорбензола для установления градуировочной характеристики;

– воздушные вытяжки из образцов изделий, включающих поликарбонат и модельные пробы для установления показателей прецизионности;

– воздушные вытяжки из образцов изделий, включающих поликарбонат, с внесенным раствором точной массы хлорбензола, для оценки показателя правильности.



Б.4.1 Результаты наблюдений при построении градуировочного графика

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно п. 2.3.3.2 [11].

При построении градуировочного графика определяют:

- среднее значение площади пика \bar{y}_j для p измерений градуировочных растворов j -ого уровня;
- функциональную зависимость

$$y = a + bx, \quad (\text{Б.9})$$

где y – площадь пика, установленная хроматографом для массовой концентрации хлорбензола в градуировочном растворе, мВ·с;
 x – масса хлорбензола в 1 мм³ градуировочного раствора, мкг;
 a и b – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{Б.10})$$

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{Б.11})$$

где N – общее количество исследований, $N = 30$;
 x_i – приписанное значение массы хлорбензола в 1 мм³ i -го градуировочного раствора, мкг;
 y_i – площадь пика i -го градуировочного раствора, мВ·с.
– относительное стандартное отклонение массы хлорбензола в растворе j -ого уровня $S_{xj(\text{отн})}$

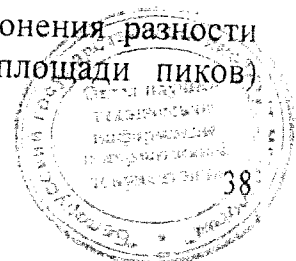
$$S_{xj(\text{отн})} = \frac{S_{xj}}{x_j}, \quad (\text{Б.12})$$

где S_{xj} – стандартное отклонение значения массы хлорбензола в растворе j -ого уровня мкг/дм³,

$$S_{xj} = \frac{S_0}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{y_j^{-2}}{b^2 \sum x_j^2}}, \quad (\text{Б.13})$$

где S_0 – остаточное стандартное отклонение.

Расчет остаточного стандартного (стандартного отклонения разности между экспериментальными и расчетными значениями площади пиков) производится по формуле



$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_j)^2}{N - 2}}, \quad (\text{Б.14})$$

где $y_{испj}$ – расчетное значение площади пика для градуировочных растворов j -го уровня, используемых для построения градуировочного графика, полученное по уравнению (Б.9), мВ·с.

Б.4.2 Результаты наблюдений при оценке неопределенности, обусловленной повторяемостью результатов измерений и смещением метода

По результатам внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости определяют относительное стандартное отклонение повторяемости $S_r, \%$

$$S_r, \% = \frac{S_r}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (\text{Б.15})$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение измерений, полученных в условиях повторяемости, массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде, мг/м³;
 S_r – стандартное отклонение повторяемости, мг/м³, вычисляют по

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_{i1} - x_{i2})^2}{2p}}, \quad (\text{Б.16})$$

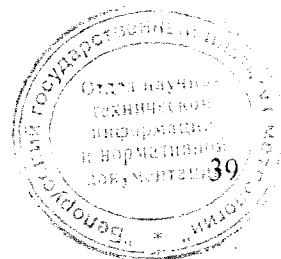
где x_{i1}, x_{i2} – результаты параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости, массовой концентрации хлорбензола, полученные при i -ом наборе условий измерений, мг/м³;
 p – общее число измерений.

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

– величину степени извлечения \overline{Rec} , мг/м³,

$$\overline{Rec} = \frac{\bar{P} - P_0}{\gamma}, \quad (\text{Б.17})$$

где γ – массовая концентрация хлорбензола, внесенного в пробу, мг/м³;
 P_0 – массовая концентрация хлорбензола в пробе без добавки, мг/м³;
 \bar{P} – среднее арифметическое результатов измерения массовой концентрации хлорбензола в пробе с добавкой, мг/м³.



Б.5 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

Б.6 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

Б.7 Бюджет неопределенности

Относительная суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде

$$u(X)/X = \sqrt{\left(\frac{u(G,y)}{G}\right)^2 + \left(\frac{u(G,x)}{G}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(Rec)}{Rec}\right)^2 + \left(\frac{u(F_{cx})}{X}\right)^2}. \quad (Б.18)$$

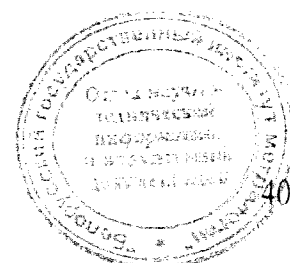
Таблица Б.4 – Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде

Влияющая величина	Значение оценки	Относительный вклад неопределенности
Случайные колебания при измерении сигнала G , мкг	G	$\frac{u(G,y)}{G}$
Случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массы хлорбензола в 1 мм^3 градуировочных растворов G , мкг	G	$\frac{u(G,x)}{G}$
Объем отобранного воздуха V_0 , дм^3	2,5	$\frac{u(V_0)}{V_0}$
Фактор сходимости F_{cx}	1	$\frac{u(F_{cx})}{X}$
Смещение метода измерений Rec	1	$\frac{u(Rec)}{Rec}$

Б.8 Расширенная неопределенность

Коэффициент охвата для нормального распределения при уровне доверия 0,95 равен 2. Относительная расширенная неопределенность

$$U(X) = k \cdot u(X)/X = 2 \cdot u(X)/X. \quad (Б.19)$$



Библиография

- [1] Руководство по выражению неопределенности измерения: пер. с англ./ под науч. ред. проф. В.А. Слаева. – СПб. : ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 134 с.
- [2] Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие / Н.Ю. Ефремова, С.А. Качур. – Минск, 2006. – 60 с.
- [3] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер. с англ. / под общ.ред. Л.А. Конопелько. – 2-е изд. – СПб : ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.
- [4] Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики выполнения измерений «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах» Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии. Часть 1. / разработ.: Л.С. Ивашкевич [и др.]; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2019. – 33 с.
- [5] Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики выполнения измерений «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах» Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии. Часть 2. / разработ.: Л.С. Ивашкевич [и др.]; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2019. – 32 с.
- [6] ТУ 4311-011-77511225-2010 Термогигрометр ИВА-6А, ИВА-6Н. Технические условия.
- [7] ТУ 25-11.1513-79 Барометры-анероиды метеорологические БАММ-1. Технические условия.
- [8] ТУ 0271-001-45905715-2016 Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый)
- [9] Гигиенический норматив «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны»: утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 92 от 11.10. 2017г.
- [10] СанПиН «Требования к микроклимату рабочих мест в производственных и офисных помещениях». Гигиенические нормативы «Показатели микроклимата производственных и офисных помещений»: утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 30 апр. 2013 г. №33
- [11] Физико-химические методы анализа: практ. руководство/под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 373 с.





ЕВРАЗИЙСКИЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ СОЮЗ

Республиканское унитарное предприятие
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»
(БелГИМ)

Поручение Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь
№ 04-13/2279р от 28.10.2020 г.

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о метрологической аттестации методики (метода) измерений
№ ВУ 00120 от 29 октября 2020 г.

Методика (метод) измерений массовых концентраций хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных средах (вытяжках) в диапазоне от 0,005 до 0,050 мг/дм³ и в воздушных средах (вытяжках) в диапазоне от 0,02 до 0,20 мг/м³ методом газовой хроматографии с показателями точности, приведенными в приложении на оборотной стороне свидетельства, установленными в результате проведения экспериментальных исследований,

разработанная Республиканским унитарным предприятием «Научно-практический центр гигиены», адрес: Республика Беларусь, 220012, г. Минск, ул. Академическая, 8,

установленная в документе МВИ.МН 6309-2020 «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушных средах. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии».

аттестована в соответствии с требованиями Порядка метрологической аттестации методики (метода) измерений, утвержденного Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 17 марта 2016 г. № 21.

В результате метрологической аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует метрологическим требованиям к измерениям.

Сведения о согласовании методики (метода) измерений:
Согласование не предусмотрено.

Директор



В. Л. Гуревич

Серия МН № 0001

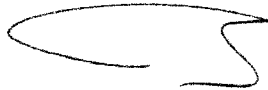
Приложение
к свидетельству о метрологической
аттестации методики (метода) измерений
№ ВУ00120 от 29 октября 2020 г.

Рабочие характеристики методики (метода) измерений
при принятой доверительной вероятности $P = 0,95$

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности S_{inter} , %	Предел промежуточной прецизионности r_{inter} , %	Относительная расширенная неопределенность измерений при $k = 2 U(X)$, %
Хлорбензол в водных вытяжках	от 0,005 до 0,050 мг/дм ³	8,7	24	10,5	29	23
Хлорбензол в воздушных вытяжках	от 0,02 до 0,20 мг/м ³	4,2	12	4,6	13	28

Примечание – Неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водной и воздушной вытяжек.

Директор



В. Л. Гуревич


**Республиканское государственное предприятие
на праве хозяйственного ведения «Казахстанский институт метрологии»
Комитета технического регулирования и метрологии
Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

РД «Казахстан Метр»

Т. Д. Токанов
Т. Д. Токанов
2020 год



**«МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
УРОВНЯ МИГРАЦИИ, ВЫРАЖЕННОГО В ЕДИНИЦАХ МАССОВОЙ КОНЦЕН-
ТРАЦИИ, В ВОДНЫЕ И ВОЗДУШНЫЕ СРЕДЫ БУТАДИЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО-
СЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПОЛИСТИРОЛА И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА»**

г. Нур-Султан, 2020

1 Назначение и область применения

1.1 Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) предназначена для определения уровня миграции бутадиена-1,3, мигрирующего из изделий из полистирола и сополимеров стирола в контактирующие с ними среды (водные, воздушные), и устанавливает газовый хромато-масс-спектрометрический метод измерений массовой концентрации бутадиена-1,3 в диапазонах измерений:

- от 0,0002 до 0,1000 мг/дм³ в водных средах;
- от 0,002 до 1,000 мг/м³ в воздушных средах.

1.2 МВИ распространяется на изделия из полистирола и его сополимеров, включающие упаковку, упаковочные средства и материалы по ТР ТС 005/2011; продукцию для детей и подростков по ТР ТС 007/2011 в части безопасности изделий для ухода за детьми, товаров детского ассортимента, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами; игрушки на соответствие гигиенической безопасности согласно ТР ТС 008/2011 (далее – исследуемое изделие).

1.3 Область применения МВИ – в пределах Республики Казахстан.

2 Метрологические характеристики МВИ

Методика обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах с вероятностью $P = 0,95$ с метрологическими характеристиками, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики МВИ

В процентах

Диапазон измерений массовой концентрации бутадиена-1,3	Предел		Показатели точности измерений с $P = 0,95$	
	повторяемости, $r_{n=2}$	воспроизводимости, R	погрешность, δ	расширенная неопределенность $U_{k=2}$
в водных средах, мг/дм³				
От 0,0002 до 0,1000 включ.	3	5	5	5
в воздушных средах, мг/м³				
От 0,002 до 1,000 включ.	9	11	9	9

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

Газовый хроматограф Agilent 7890A или аналогичного типа, оснащенный масс-спектрометрическим детектором, устройством для ввода проб с программируемым испарением, дополнительным устройством для термической десорбции сорбционных трубок, программным обеспечением для регистрации и обработки данных.

Виалы номинальной вместимостью 2; 5 см³ с винтовой крышкой и септой из политетрафторэтилена.

Колонка капиллярная хроматографическая DB-VRX, 30 м×0,25 мм×1,4 мкм, со стационарной фазой средней полярности, обеспечивающая эффективное определение бута-

диена-1,3 и симметричность пика анализа не более 1,5 и ширину не более 40 с (далее - колонка).

Микрошприцы номинальной вместимости 10; 100 мм³.

Пипет-дозаторы переменного объема от 100 до 1000 мм³.

Пипетки номинальной вместимости 10 см³ по ГОСТ 29227.

Стандартный образец (СО) раствора бутадиена-1,3 или аттестованные растворы (АР) по приложению А.

Система пробоотборная для извлечения бутадиена-1,3 из водных сред (рисунок 1).

Система пробоотборная для извлечения бутадиена-1,3 из воздушных сред (рисунок 2).

Стеклянные герметично закрывающиеся емкости.

Устройство пробоотборное, обеспечивающее регулируемый интервал скоростей от 20 до 500 см³/мин по СТ РК 2228, ГОСТ Р 51945 или аналогичное.

Шкаф сушильный лабораторный.

3. 2 Реактивы, материалы

N,N-диметилформамид по ГОСТ 20289, х.ч (ДМФМ).

Гелий газообразный чистотой не менее 99,995 %.

Вода, дистиллированная по ГОСТ 6709.

Изопропанол, х.ч.

Азот сжиженный по ГОСТ 9293.

Примечание - Допускается применение других типов средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов, обеспечивающих показатели качества измерений, нормируемые по настоящей МВИ.

4 Метод измерения

Метод измерения массовой концентрации бутадиена-1,3 основан на предварительном концентрировании бутадиена-1,3 из водных и воздушных сред, контактировавших с образцами исследуемого изделия, на сорбционную трубку с последующей термодесорбцией и газовой хроматографией/масс-спектрометрией в режиме мониторинга выбранных ионов *m/z* 54 (основной ион) и 53 (дополнительный ион).

Связь величины площади хроматографического пика с массовой концентрацией бутадиена-1,3 устанавливают с помощью градуировочной характеристики.

5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

5.1 При выполнении измерений соблюдают следующие общие требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, 12.1.005, со сжатыми и сжиженными газами согласно действующих правил безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, правила электробезопасности - по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009 и быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

5.2 При эксплуатации хроматографа соблюдают указания эксплуатационной документации, предоставленные производителем прибора.

5.3 Обучение персонала по технике безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5.4 По степени воздействия на организм человека бутадиена-1,3 (дивинил, бута-1,3-диен) относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Предельно допустимые концентрации (ПДК) бутадиена-1,3 в водах хозяйственно-бытового назначения - 0,05 мг/дм³; в атмосферном воздухе населенных мест максимально разовая - 3 мг/м³, среднесуточная -

1 мг/м³; в воздухе рабочей зоны – 100 мг/м³; класс опасности - IV. При взаимодействии с объектами внешней среды бутадиен-1,3 вторичных опасных продуктов не образует.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, квалификация которых обеспечивает высокий уровень выполнения всех операций и правил, предусмотренных настоящей МВИ, прошедших соответствующее обучение и/или инструктаж(и), в соответствии с правилами, установленными в лаборатории.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха	(20 ± 5) °С;
Атмосферное давление	от 84,0 до 106,7 кПа (630 до 800 мм рт.ст.);
Относительная влажность воздуха	от 40 % до 75 %;
Напряжение питающей сети	(220 ± 10) В;
Частота переменного тока в сети питания	(50 ± 1) Гц;
Освещенность	не менее 300 лк.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка и обращение с реактивами

При обращении с реактивами соблюдают общие требования по ГОСТ 4517, ГОСТ 27025.

8.2 Подготовка колонки

Колонку подготавливают к измерению в соответствии с указаниями эксплуатационной документации (кондиционируют в токе газа-носителя, выводят хроматограф на рабочий режим и т.д.). При отсутствии шумовых сигналов колонка готова к работе.

8.3 Подготовка хроматографа

8.3.1 Хроматограф подготавливают к измерению в соответствии с указаниями эксплуатационной документации на применяемый прибор.

8.3.2 Порядок подготовки хроматографа Agilent 7890A.

8.3.2.1 Устанавливают колонку, подключают хроматограф и все его узлы:

- устанавливают лайнер, заполненный сорбентом;
- подключают устройство для термической десорбции;
- проверяют устройство для ввода проб на утечки. Как правило, переводят устройство для ввода проб в режим «без деления» потока и проверяют общий поток через него, который не должен превышать сумму скорости потока через колонку и скорости продувки прокладки газом-носителем (если имеется) более чем на 30 %;
- проверяют вакуумную систему масс-спектрометрического детектора (по ионам m/z 28, 32 и 18). При необходимости устраняют утечку подтяжкой всех соединений, через которые она возможна;
- устанавливают в устройстве для ввода проб скорость потока газа-носителя 50 см³/мин при делении потока 50:1, нагревают термостат колонок хроматографа до

температуры 240 °С, вводят 1 мм³ изопропанола и выдерживают в течение 15 мин;

– при запуске анализа в автоматическом режиме, устанавливают шприц, вместимостью 10 мм³ в автосамплер;

8.3.2.2 Задают параметры хроматографирования и детектирования:

- скорость газа-носителя – 1 см³/мин;
- режим подачи газа-носителя – постоянный поток;
- режим ввода пробы – с делением потока 100:1;
- активация продувки со скоростью 50 см³/мин через 1 мин;
- для охлаждения устройства для ввода проб (минус 80 °С) применяют азот сжиженный.

Параметры масс-спектрометрического детектора:

- температура интерфейса - 250 °С;
- общее время анализа - 3 мин (время детектирования).

8.3.2.3 Масс-спектры электронного удара анализируемых соединений получают при следующих параметрах:

- энергия ионизирующих электронов - 70 эВ;
- температура источника - 230 °С (рекомендованная производителем);
- температура квадруполя - 150 °С (рекомендованная производителем);
- режим детектирования - мониторинг выбранных ионов (SIM) (таблица 2);
- время сканирования каждого иона - 50 мс;
- напряжение на электронном умножителе выставляется автоматически в ходе внутренней настройки МСД согласно программе, рекомендованной производителем;
- фактор усиления (для Agilent 7890А, программное обеспечение MSD Chem-Station не ниже E.02.00) – 1.

Примечание - Допускается варьировать деление потока в зависимости от интенсивности полученного отклика бутадиена-1,3.

Параметры программ температур термодесорбционного устройства, устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения и термостата колонки приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Программа детектирования аналита в режиме SIM

Соединение	Основной ион <i>m/z</i>	Дополнительный ион <i>m/z</i>	Время детектирования, мин
Бутадиен-1,3	54	53	3

Таблица 3 - Программы температур термодесорбционного устройства, устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения и термостата колонки

Программа температуры термодесорбционного устройства		
Скорость нагрева, °С/мин	Температура, °С	Выдержка, мин
	10	0,05
300	200	10

Продолжение таблицы 3

300	300	3
Общее время 14,7 мин		
Программа температуры устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения		
	минус 80	0,05
12	240	1,5
Общее время 2 мин		
Программа термостата колонки		
	35	3
30	240	4
Общее время 13,83 мин		

8.4 Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки выдерживают при температуре, равной температуре десорбции (300 °С) в течение 20 мин при расходе газа-носителя 50 см³/мин. Направление потока газа-носителя должно быть обратным направлению воздушного потока при отборе проб. Для подтверждения отсутствия определяемого соединения, подготовленные трубки анализируют в рабочем режиме хроматографа.

8.5 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы бутадиена-1,3 готовят путем смешивания аликвот исходных растворов с раствором ДМФМ:

- раствора А с массовой концентрацией бутадиена-1,3 10 мкг/мм³;
- раствора Б массовой концентрацией бутадиена-1,3 100 нг/мм³.

Схема приготовления градуировочных растворов представлена таблице 4.

Исходные растворы готовят соответствующим разбавлением СО бутадиена-1,3 или используют АР, приготовленные по приложению А.

Аликвоту исходного раствора V_a , мм³, вычисляют по формуле (1):

$$V_a = \frac{C_{гр} \times V_{гр}}{C_{ст}} \quad (1)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация бутадиена-1,3 в градуировочном растворе, нг/мм³;

$C_{ст}$ – массовая концентрация бутадиена-1,3 в исходном растворе, нг/мм³;

$V_{гр}$ – объем градуировочного раствора, мм³.

Таблица 4 - Схема приготовления градуировочных растворов бутадиена-1,3

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Масса бутадиена-1,3 в 1 мм ³ градуировочного раствора, нг	2	5	10	20	50	100	200	500	1000

Продолжение таблицы 4

Аликвота раствора А, мм ³	-	-	-	-	-	10	20	50	100
Аликвота раствора Б, мм ³	20	50	100	200	500	-	-	-	-
Аликвота ДМФМ, мм ³	980	950	900	800	500	990	980	950	900

8.6 Установление градуировочной характеристики

8.6.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от содержания бутадиена-1,3, устанавливают путем измерений градуировочных растворов.

По 1 мм³ градуировочного раствора (в порядке возрастания номеров) вводят микрошприцом в сорбционную трубку, находящуюся в термодесорбционном устройстве хроматографа.

8.6.2 Перерасчет массы бутадиена-1,3, введенной в устройство для ввода проб газового хроматографа в соответствующую массовую концентрацию бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах, производят по формуле (2), расчетные данные сведены в таблицу 5.

$$C' = \frac{m_d}{V_{обр.} \times 1000} \quad (2)$$

где C' – массовая концентрация бутадиена-1,3 в водных (мг/дм³) и воздушных (мг/м³) средах;

m_d – масса бутадиена-1,3, поступившего на детектор, нг;

$V_{обр.}$ – объем водных (V_1 , см³) или воздушных (V_2 , дм³) сред, отобранных для концентрирования на сорбционную трубку.

Таблица 5 - Перерасчет масс бутадиена-1,3 в массовые концентрации бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах

m_d , нг	C'	
	мг/дм ³ , в водных средах при $V_1 = 10$ см ³	мг/м ³ , в воздушных средах при $V_2 = 1$ дм ³
2	0,0002	0,002
5	0,0005	0,005
10	0,001	0,01
20	0,002	0,02
50	0,005	0,05
100	0,01	0,1
200	0,02	0,2
500	0,05	0,5
1000	0,10	1,0

8.6.3 Градуировочную характеристику устанавливают в поддиапазоне, соответствующем предполагаемому содержанию бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах:

- для водных сред, мг/дм³: от 0,0002 до 0,0010; от 0,001 до 0,010; от 0,01 до 0,10;
- для воздушных сред, мг/м³: от 0,002 до 0,01; от 0,01 до 0,10; от 0,1 до 1,0.

Примеры градуировочных характеристик, оформленных графически, приведены в приложении Б.

9 Отбор образцов изделий и подготовка проб водных и воздушных сред

9.1 Общие положения

9.1.1 Основные понятия и общие правила в части отбора образцов (проб) по ГОСТ 18321. Образцы изделий для исследования предоставляются в лабораторию в натуральную величину, если они не громоздки, или их модели емкостью не более 1 дм³ или пластинки размером 4×5 см. Метод и режим подготовки образцов для измерений выбираются в соответствии с НД на соответствующее изделие или по ГОСТ 22648.

9.1.2 Пробоподготовку образцов проводят согласно приложению В. Температуру и время пробоподготовки изменяют в зависимости от анализируемого объекта. Измерение миграции бутадиена-1,3 в водные среды осуществляют в герметичном стеклянном пробоотборнике, который соответствует размеру образца.

9.1.3 Для измерения уровня миграции бутадиена-1,3 подготавливают образец исследуемого изделия в водных или воздушных средах. При испытаниях каждого изделия подготавливают не менее двух параллельных проб и холостую пробу (среда без образца).

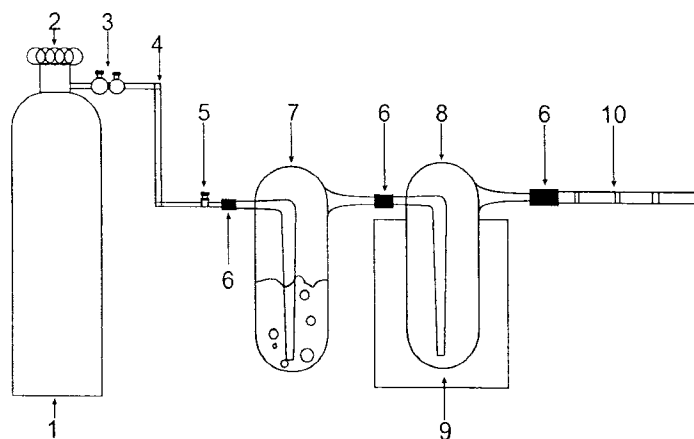
9.2 Подготовка пробы водной среды

Порядок подготовки проб исследуемого изделия для измерения миграции бутадиена-1,3 в водную среду:

- пробоподготовку образцов исследуемого изделия проводят согласно приложению Г. Температуру и время пробоподготовки изменяют в зависимости от анализируемого объекта. Измерение миграции бутадиена-1,3 в водную среду осуществляют в герметичном стеклянном пробоотборнике, который соответствует размеру образца;

- 10 см³ (*V*_г) водной среды, переносят в стеклянный сосуд с двумя выходными отверстиями (барботер) для проведения концентрирования на сорбционную трубку с помощью системы для извлечения бутадиена-1,3 (рисунок 1). Барботер (7) предварительно кондиционируют в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 1 ч;

- пробу водной среды продувают потоком гелия со скоростью 50 см³/мин в течение 20 мин с одновременным улавливанием аналита на сорбционную трубку (10). Устанавливают температуру переходной зоны (6) равной минус 5 °С.



1 – газовый баллон с гелием, 2 – вентиль-регулятор, 3 – редуктор, 4 – газовая линия, 5 – вентиль-регулятор потока, 6 – переходная зона, 7 – барботер, 8 – ловушка для воды, 9 – сосуд для охлаждения, 10 – сорбционная трубка.

Рисунок 1 – Система для извлечения бутадиена из водных сред

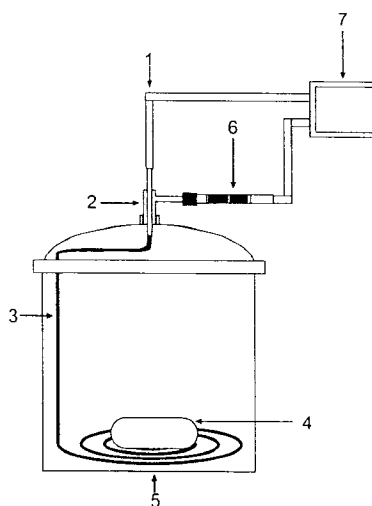
9.3 Подготовка пробы воздушной среды

Пробоподготовку образцов исследуемого изделия проводят согласно приложению Г. Температуру и время пробоподготовки изменяют в зависимости от анализируемого объекта.

Измерение уровня миграции бутадиена-1,3 в воздушную среду осуществляют в пробоотборнике при постоянной рециркуляции воздушной среды (рисунок 2). Стеклообразный сосуд (5) перед подготовкой пробы кондиционируют в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 1 ч и заполняют гелием.

Отбор воздушной среды:

- линию рециркуляции отсоединяют и подсоединяют сорбционную трубку (6);
- с помощью насоса (7) отбирают 1 дм³ воздушной среды со скоростью 50 см³/мин в течение 20 мин с одновременным концентрированием бутадиена-1,3 на сорбционную трубку (6).



1 – линия рециркуляции, 2 – насадка-переходник, 3 – тефлоновый шланг, 4 – исследуемый образец, 5 – стеклообразный сосуд для воздушной среды, 6 – сорбционная трубка, 7 – насос

Рисунок 2 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации бутадиена в воздушных средах

10 Выполнение измерений

Измерение массовой концентрации бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах выполняют в соответствии с указаниями эксплуатационной документацией на применяемый прибор. Посредством программного обеспечения хроматографа запускают анализ: помещают сорбционную трубку в термодесорбционное устройство, запускают процесс десорбции и хроматографирования через панель управления хроматографа или программное обеспечение.

Для каждого изделия выполняют не менее двух параллельных измерений и холостую пробу с соблюдением идентичных условий.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Идентификация бутадиена-1,3

Идентификацию бутадиена-1,3 проводят по времени удерживания, которое устанавливают экспериментально путем предварительного измерения 1 мм³ исходного раствора бутадиена-1,3 в режиме полного сканирования ионов в диапазоне m/z 34 – 350 с идентификацией по масс-спектру.

11.2 Расчет уровня миграции бутадиена-1,3

11.2.1 При помощи программного обеспечения определяют площадь пика бутадиена-1,3 на хроматограммах по соответствующим ионам m/z . Результат единичного измерения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды бутадиена-1,3 вычисляют после интеграции пиков по формуле (3):

$$C = \frac{S - S_{хол}}{a} \quad (3)$$

где C – уровень миграции бутадиена-1,3 в водные или в воздушные среды, мг/дм³ или мг/м³;

S – площадь пика бутадиена-1,3, обнаруженного в водных или в воздушных средах, у.е.;

$S_{хол}$ – площадь пика бутадиена-1,3, обнаруженного в холостой пробе, у.е.;

a – тангенс угла наклона градуировочной кривой для водных или воздушных сред.

11.2.2 За результат измерений уровня миграции бутадиена-1,3 в водные (мг/дм³) и воздушные (мг/м³) среды \bar{C} , принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений C_1 и C_2 , при соблюдении норматива повторяемости по формуле (4):

$$|C_1 - C_2| \leq 0,01 \cdot r_{n=2} \cdot \bar{C} \quad (4)$$

где $r_{n=2}$ – предел повторяемости для двух параллельных определений по таблице 1, %.

11.2.3 Результат измерений уровня миграции бутадиена-1,3 в водные и воздушные среды \bar{C} , выходящий за границы диапазона измерений, указанного в разделе 1, представляют в виде записи:

- «менее 0,0002 мг/дм³» или «более 0,1000 мг/дм³» в водных средах;
- «менее 0,002 мг/м³» или «более 1,000 мг/м³» в воздушных средах.

12 Форма представления результатов измерений

Результат измерения массовой концентрации бутадиена-1,3 в водных (мг/дм³) и воздушных (м/дм³) средах в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде (5.1) или (5.2):

$$(\bar{C} \pm \Delta), P = 0,95 \quad (5.1)$$

или

$$(\bar{C} \pm U_{k=2}), P = 0,95 \quad (5.2)$$

где Δ , U – показатели точности в абсолютных единицах измеряемой величины для вероятности $P = 0,95$, рассчитанный по формуле (6.1) или (6.2):

$$\Delta = \delta \cdot 0,01 \cdot \bar{C} \quad (6.1)$$

или

$$\Delta = U_{k=2} \cdot 0,01 \cdot \bar{C}, \quad (6.2)$$

где δ , $U_{k=2}$ – показатели точности по таблице 1, %;

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Процедура контроля точности результатов МВИ соответствует РМГ 76.

13.2 Оперативный контроль повторяемости

Оперативный контроль повторяемости проводят при получении каждого результата измерений C_1 и C_2 путем сравнения расхождения результатов параллельных определений с пределом повторяемости r по формуле (4). При выполнении данного условия повторяемость результатов параллельных измерений признают удовлетворительной, при невыполнении - эксперимент повторяют; при повторном невыполнении - измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контрольной процедуры, и устраняют их.

13.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб путем сравнения расхождения между двумя результатами измерений \bar{C}_1 и \bar{C}_2 , полученными с соблюдением условий воспроизводимости, с пределом воспроизводимости R по формуле (7):

$$|\bar{C}_1 - \bar{C}_2| \leq 0,01 \cdot R \cdot \bar{C} \quad (7)$$

где R – предел воспроизводимости по таблице 1, %;

\bar{C} - среднее арифметическое значения результатов независимых измерений массовой концентрации бутадиена-1,3, мг/дм³ (водные среды), мг/м³ (воздушные среды).

При выполнении условия (7) воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, при невыполнении - эксперимент повторяют; при повторном невыполнении - измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контрольной процедуры, и устраняют их.

13.3 Оперативный контроль точности МВИ

Оперативный контроль точности проводят с использованием образцов для контроля (ОК) в виде АР (СО), путем сравнения результата измерения ОК, полученного по прописи настоящей МВИ и его аттестованного значения.

Процедуру контроля признают удовлетворительной при выполнении условий:

$$|C - X_{am}| \leq 0,01 \cdot \delta \cdot X_{am} \quad (8.1)$$

или

$$|C - X_{am}| \leq 0,01 \cdot U \cdot X_{am} \quad (8.2)$$

где X_{am} – аттестованное значение ОК, мг/дм³ (мг/м³).

Приложение А
(обязательное)

МЕТОДИКА

Приготовления аттестованных растворов бутадиена-1,3 в диметилформамиде

А.1 Назначение и область применения АР

Методика устанавливает порядок приготовления аттестованных смесей в виде растворов (АР) бутадиена в ДМФМ, соответствующих требованиям РМГ 60.

АР предназначены для метрологического обеспечения настоящей МВИ при ее метрологической аттестации и реализации (установление градуировочной характеристики, контроль точностью результатов измерений).

А.2 Метрологические характеристики АР

Метрологические характеристики АР с вероятностью $P = 0,95$ приведены в таблице А.1.

Аттестуемая характеристика АР – массовая концентрация бутадиена-1,3.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики АР

Наименование АР	Аттестованное значение АР	Единица	Погрешность аттестованного значения ($P = 0,95$), %	Расширенная неопределенность аттестованного значения ($P = 0,95, k = 1,65$), %
Раствор А	10	мкг/мм ³	2,1	2,0
Раствор Б	100	нг/мм ³	2,4	2,2

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы соответствуют разделу 3 настоящей МВИ.

Бутадие-1,3, раствор с массовой долей 20 % в толуоле (Sigma-Aldrich, CAS № 106-99-0). Номинальное значение массовой доли основного вещества (бутадие-1,3) – 20 %, относительная погрешность (установлена экспериментально) – 1,87 % (см. А.6.1).

А.4 Требования безопасности соответствуют разделу 5 настоящей МВИ.

А.5 Требования к квалификации исполнителей соответствуют разделу 6 настоящей МВИ.

А.6 Процедура приготовления

А.6.1 Установление массовой доли основного вещества в химическом реактиве

Определение содержания бутадие-1,3 в исходном реактиве выполняют экспериментально методом газовой хроматографии с последующим фиксированием выходящих из колонки компонентов масс-селективным детектором, для расчета используют способ нормирования без поправочных коэффициентов (по ГОСТ Р 55066). Результаты измерений представлены в таблице А.2.

Таблица А.2

№	Площади пиков, S_i				Результаты измерений массовой доли бутадиена-1,3, %
	$S_{\text{бутадиен-1,3}}$	$S_{\text{Толуол}}$	$S_{\text{Бутен}}$	Сумма пиков $\sum_{i=1}^n S_i$	
1	533312409	1786214084	3392675	2322919168	23,0
2	538709432	1824407011	3495728	2366612171	22,8
3	522614356	1801123773	3189186	2326927315	22,5
4	533410504	1820554467	3177191	2357142162	22,6
5	523104747	1838193402	3201298	2364499447	22,1
Ср.	530230290	1814098547	3291216	2347620053	22,6

Массовую долю бутадиена-1,3 вычисляют по формуле (А.1):

$$C_{\text{бутадиен-1,3}} = \frac{S_{\text{бутадиен-1,3}}}{\sum_{i=1}^n S_i} 100 = 22,6 \% \quad (\text{А.1})$$

Для вычисления доверительного интервала рассчитывают стандартное отклонение (СКО) среднего арифметического значения результатов измерений по формуле (А.2):

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0,152, \quad \text{где } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,34 \quad (\text{А.2})$$

Доверительный интервал $\Delta\bar{X}$ вычисляют по формуле (А.3)

$$\Delta\bar{X} = t \cdot S_{\bar{X}} = 2,78 \times 0,152 = 0,42 \quad (\text{А.3})$$

где t – коэффициент Стьюдента, при числе степеней свободы $f = n - 1 = 4$, равен 2,78. В относительных единицах погрешность исходного раствора бутадиена-1,3 равна:

$$\Delta\bar{X} = \frac{0,42 \times 100}{22,6} = 1,87 \%$$

А.6.2 Приготовление раствора А

А.6.2.1 Расчет необходимого объема исходного раствора бутадиена-1,3 для приготовления раствора А с концентрацией 10 мкг/мм^3 проводят по формуле (А.4):

$$V_{\text{бутадиен-1,3}} = \frac{V_A \cdot C_A}{\rho_{\text{бутадиен-1,3}} \cdot C_{\text{бутадиен-1,3}}} =$$

$$= \frac{1 \text{ см}^3 \times 10 \text{ мг/см}^3}{822 \text{ мг/см}^3 \times 0,226 \text{ мг/см}^3} = 0,047 \text{ см}^3 = 47 \text{ мм}^3$$
(A.4)

где $V_{\text{бутадиен-1,3}}$ – объем исходного раствора бутадиена-1,3, необходимый для приготовления раствора А, см³;

V_A – аликвота раствора А, см³ (1 см³);

C_A – массовая концентрация бутадиена-1,3 в растворе А, мкг/мм³ (10 мкг/мм³ или 10000 нг/мм³);

$C_{\text{бутадиен-1,3}}$ – массовая концентрация 1,3-бутадиена в исходном растворе, рассчитанная на основании плотности реактива, мг/мм³;

$\rho_{\text{бутадиен-1,3}}$ – плотность исходного раствора бутадиена в толуоле, равная 822 мг/см³ (по паспорту или измеренная).

А.6.2.2 Порядок приготовления раствора А (1 см³).

В виалу вместимостью 2 см³ вносят последовательно:

– 953 мм³ ДМФМ, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают ДМФМ);

– 47 мм³ исходного раствора бутадиена-1,3, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм³ (микрошприц предварительно промывают исходным раствором бутадиена-1,3 в толуоле).

Виалу закрывают крышкой и перемешивают раствор.

А.6.3 Приготовление раствора Б

А.6.3.1 Расчет необходимого объема раствора А для приготовления раствора Б с концентрацией 100 нг/мм³ проводят по формуле (А.5):

$$V_A = \frac{V_B \cdot C_B}{C_A} = \frac{4 \text{ см}^3 \cdot 100 \text{ нг/мм}^3}{10000 \text{ нг/мм}^3} = 0,04 \text{ см}^3 = 40 \text{ мм}^3$$
(A.5)

где V_A – объем раствора А, необходимый для приготовления раствора Б, мм³;

V_B – объем раствора Б, см³ (4 см³);

C_B – массовая концентрация бутадиена-1,3 в растворе Б, нг/мм³ (100 нг/мм³)

А.6.3.2 Порядок приготовления раствора Б (4 см³).

В виалу вместимостью 5 см³ вносят последовательно:

– 3960 мм³ ДМФМ, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают ДМФМ);

– 40 мм³ раствора А, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм³ (микрошприц предварительно промывают раствором А).

Виалу закрывают крышкой и перемешивают раствор.

А.7 Расчет метрологических характеристик АР

А.7.1 Расчет метрологических характеристик раствора А

Составляющими погрешностями раствора А (Δ_A) являются:

– погрешность чистоты исходного реактива бутадиена-1,3 ($\Delta_{\text{бутадиен-1,3}}$), равная 1,87 % (см.А.6.1);

- погрешность пипет-дозатора (Δ_{n-d}), равная 0,16 % (по паспорту);
- погрешность микрошприца объемом 100 мм³ ($\Delta_{миш}$), равная 1 % (по паспорту).

$$\Delta_A = \sqrt{\Delta_{\text{бутадиен-1,3}}^2 + \Delta_{n-d}^2 + \Delta_{миш}^2} = \sqrt{1,87^2_{\text{бутадиен-1,3}} + 0,16^2 + 1^2} = 2,12 \% \quad (\text{A.6})$$

Неопределенность установления массовой доли бутадиена-1,3 в исходном материале вычисляют по формуле (A.7):

$$u_{\text{бутадиен-1,3}} = \frac{\Delta_{\text{бутадиен-1,3}}}{\sqrt{3}} = \frac{1,87}{1,73} = 1,08 \% \quad (\text{A.7})$$

Неопределенность пипет-дозатора вычисляют по формуле (A.8):

$$u_{n-d} = \frac{\Delta_{n-d}}{\sqrt{3}} = \frac{0,16}{1,73} = 0,09 \% \quad (\text{A.8})$$

Неопределенность микрошприца вычисляют по формуле (A.9):

$$u_{миш} = \frac{\Delta_{миш}}{\sqrt{3}} = \frac{1,0}{1,73} = 0,58 \% \quad (\text{A.9})$$

Стандартную неопределенность приготовления раствора А вычисляют по формуле (A.10):

$$u_A = \sqrt{u_{\text{бутадиен-1,3}}^2 + u_{n-d}^2 + u_{миш}^2} = \sqrt{1,08^2 + 0,09^2 + 0,58^2} = 1,23 \% \quad (\text{A.10})$$

Расширенную неопределенность приготовления раствора А вычисляют по формуле (A.11):

$$U = k \cdot u_A = 1,65 \times 1,23 = 2,03 \% \quad (\text{A.11})$$

A.7.2 Расчет метрологических характеристик раствора Б

Составляющими погрешностями раствора Б (Δ_B) являются:

- погрешность раствора А (Δ_A), равная 2,12 (см. A.7.1);
- погрешность пипет-дозатора (Δ_{n-d}), равная 0,16 % (по паспорту);
- погрешность микрошприца объемом 100 мм³ ($\Delta_{миш}$), равная 1 % (по паспорту).

$$\Delta_B = \sqrt{\Delta_A^2 + \Delta_{n-d}^2 + \Delta_{миш}^2} = \sqrt{2,12^2 + 0,16^2 + 1^2} = 2,35 \% \quad (\text{A.12})$$

Стандартную неопределенность приготовления раствора Б вычисляют по формуле (A.13):

$$u_B = \sqrt{u_A^2 + u_{n-d}^2 + u_{миш}^2} = \sqrt{1,23^2 + 0,09^2 + 0,58^2} = 1,36 \% \quad (\text{A.13})$$

Расширенную неопределенность приготовления раствора (Б) вычисляют по формуле (A.14):

$$U = k \cdot u_B = 1,65 \times 1,36 = 2,24 \% \quad (\text{A.14})$$

А.8 Требования к упаковке и маркировке

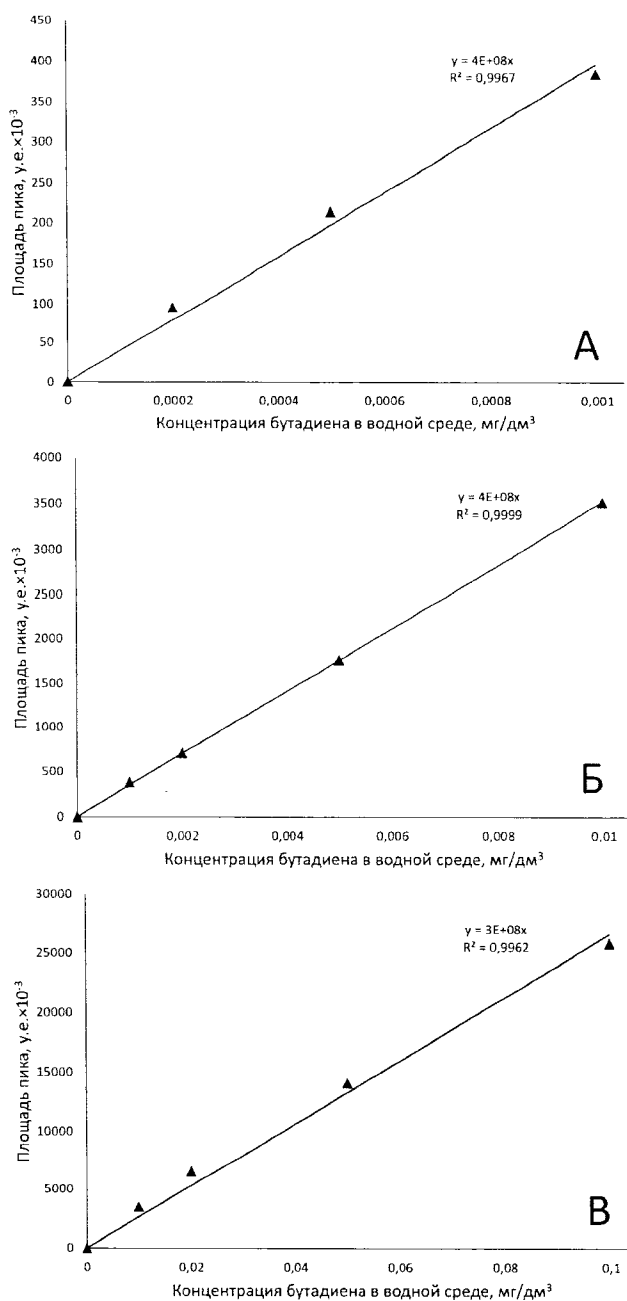
Аттестованные растворы помещают в виалы вместимостью 2 см³ и 5 см³. На виалы наклеивают этикетку (наносят маркировку) с указанием: наименования АР; аттестованного значения; погрешности аттестованного значения; даты и времени приготовления; срока годности.

А.9 Условия хранения

АР хранят в холодильной камере при температуре (6 ± 2) °С не более 2 недель.

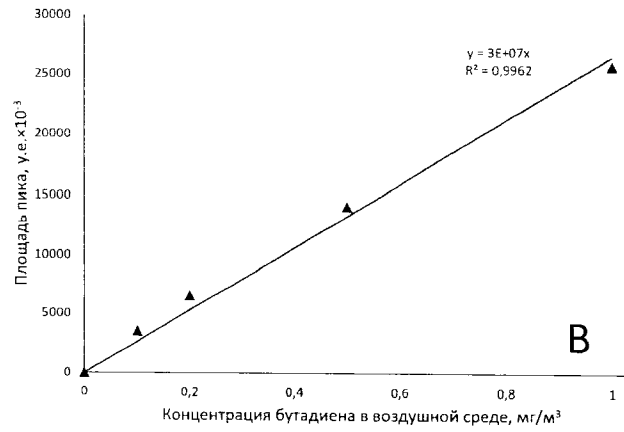
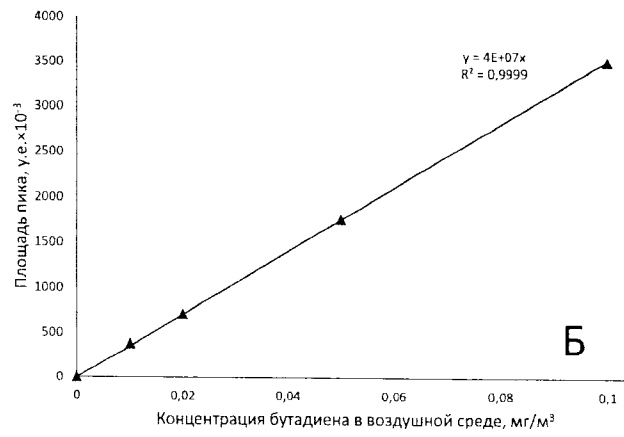
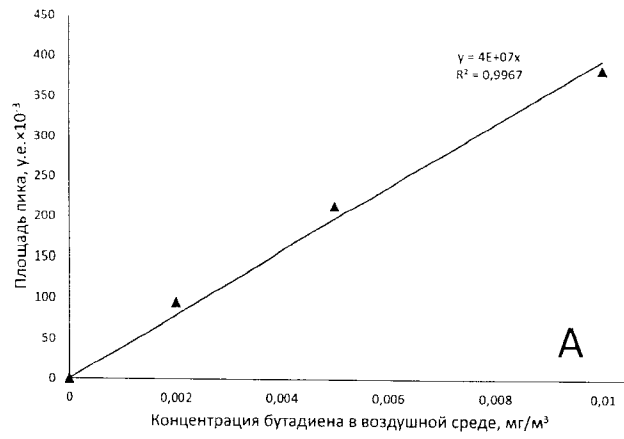
Приложение Б
(информационное)

Градуировочные характеристики



А - поддиапазон – от 0,0002 до 0,0010 мг/дм^3 ;
Б - поддиапазон – от 0,001 до 0,010 мг/дм^3 ;
В - поддиапазон – от 0,01 до 0,10 мг/дм^3

Рисунок Б.1 – Градуировочные графики бутадиена-1,3 в водных средах



А - поддиапазон – от 0,002 до 0,010 мг/м³;
 Б - поддиапазон – от 0,01 до 0,10 мг/м³;
 В - поддиапазон – от 0,1 до 1,0 мг/м³

Рисунок Б.2 – Градуировочные графики бутадиена-1,3 в воздушных средах

Приложение В
(информационное)

Хроматограмма чистого бутадиена-1,3

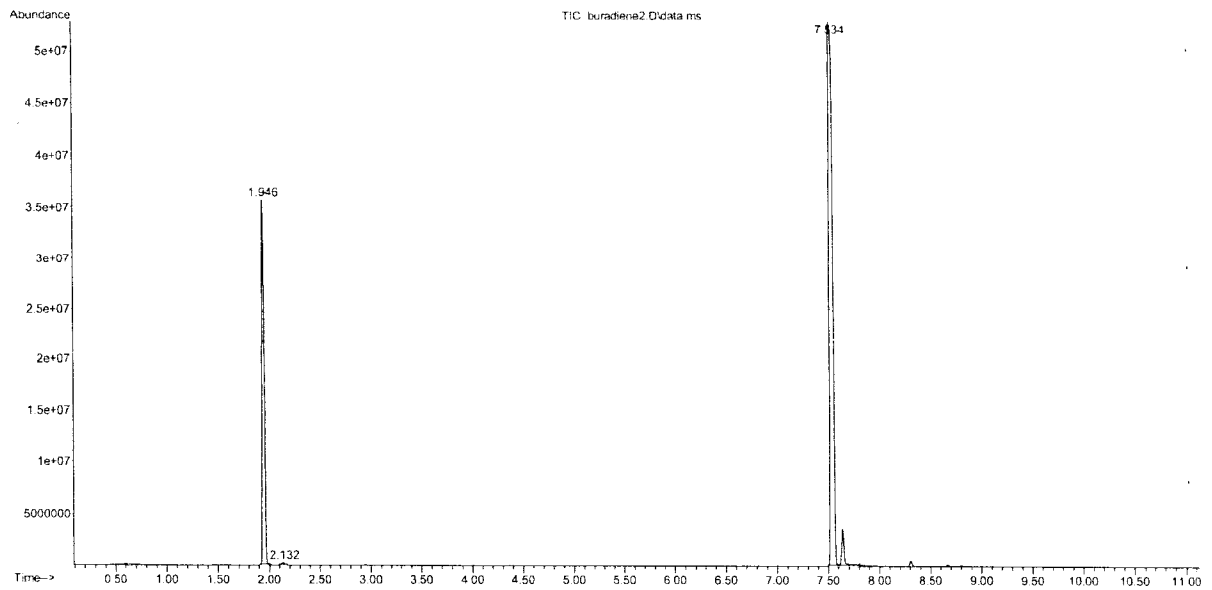


Рисунок В.1. Хроматограмма раствора бутадиена-1,3 с массовой долей 20 % в толуоле производства «Sigma-Aldrich» CAS № 106-99-0 (1,946 мин –бутадиен-1,3, 2,132 мин – бутен-1, 7,534 мин - толуол)

Приложение Г
(информационное)

Условия моделирования для определения органолептических, санитарно-химических показателей и индекса токсичности в водной и воздушной средах

Условия моделирования при определении показателей в водной среде

Условия моделирования для определения органолептических, санитарно-химических показателей и индекса токсичности в водной и воздушной средах

Условия моделирования при определении показателей в водной среде

Перечень игрушек	Модельная среда	Насыщенность воздуха в климатической камере	Температура воздуха в климатической камере, °С	Время экспозиции, ч	Воздухообмен в климатической камере, об.ч
1. Игрушки, которые могут вместить ребенка (игрушечная палатка, уличный театр, вигвам и т. п.)	Воздух	1,0 м ² /м ³	22±2	24	1,0
2. Игрушки, несущие на себе массу тела ребенка (самокаты, велосипеды, автомобили, подвесные качели, конь-качалка, детские горки и т. п.). 3. Напольные игрушки массой более 5 кг. 4. Искусственные елки, елочные игрушки. 5. Предметы детского творчества (краски; наборы для конструирования и моделирования; картон, бумага для рисования, аппликаций и т. п.)		0,1-1,0 м ² /м ³ в зависимости от реальной насыщенности			
6. Наборы для проведения опытов по различным отраслям знаний, фокусов. 7. Куклы, фигурки людей и животных, в т.ч. мягконабивные для детей старше 3 лет. 8. Игры настольные, в т.ч. настольно-печатные, головоломки, комбинированные книжные издания ит. п. для детей старше 3 лет. 9. Летящие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т. п.). 10. Летящие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т. п.). 11. Игрушки со снарядами (ружья, пистолеты, арбалеты, самострелы и т. п.). 12. Копии холодного оружия (ножи, сабли и т. п.). 13. Оптические игрушки. 14. Спортивные игрушки.		100 г/м ³ *			
15. Оборудование для открытых детских площадок		0,1 м ² /м ³			2,0

*Для игрушек, изготовленных из вспененного материала и поролона.

Условия моделирования при определении показателей в водной среде*

Перечень игрушек	Модельная среда	Насыщенность водного раствора	Температура водного раствора, t °С	Время экспозиции, ч
1. Игрушки для детей ясельного возраста. 2. Игрушки и/или детали игрушек, предназначенные для контакта со ртом ребенка. 3. Куклы, фигурки людей и животных, в т.ч. мягконабивные для детей младше 3 лет. 4. Игры настольные, в т.ч. настольно-печатные, головоломки, комбинированные книжные издания ит. п. для детей младше 3 лет.	Дистиллированная вода	Для веществ 2-го, 3-го класса опасности – 1 см ² ; 2 см ³	37±2	3
		Для веществ 4-го класса опасности – 1 см ² ; 5 см ³		
5. Предметы детского творчества: - наборы для рукоделия; - формующиеся массы (пластилин, глина, масса для лепки, краски пальчиковые и т. п.); - карандаши, фломастеры, мелки и т. п. 6. Бижутерия для детей. 7. Карнавальные изделия (карнавальные маски, аксессуары и т. п.). 8. Игрушки для купания в ванне.		Для веществ 2-го, 3-го класса опасности – 1 см ² ; 2 см ³		
9. Игрушки для игр на воде.		Для веществ 4-го класса опасности – 1 см ² ; 10 см ³	22±2	

* При сложных конфигурациях игрушек и невозможности подсчитать их площадь, определение следует проводить при соотношении 1 г на 10 см³.

Примечание – Приведенная информация в части моделирования условий для определения бутадиена в среды водные и воздушные соответствует МУК 4.1/4.3.2038-05 «Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек».

БИБЛИОГРАФИЯ

- ТР ТС 005/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности упаковки», утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011 года № 769.
- ТР ТС 007/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года № 797.
- ТР ТС 008/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности игрушек», утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года № 798.
- СТ РК 2228-2012
ГОСТ 12.0.004-90 Устройства пробоотборные. Технические условия.
Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
- ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
- ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.4.009-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения.
- ГОСТ 4517-2016 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.
- ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.
- ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
- ГОСТ 18321-73 Статистический контроль качества. Методы случайного отбора выборок штучной продукции.
- ГОСТ 20289-74 Реактивы. Диметилформамид. Технические условия.
- ГОСТ 22648-77 Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей.
- ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.
- ГОСТ Р 51945-2002 Аспираторы. Общие технические условия.
- ГОСТ Р 55066-2012 Бутадиен-1,3. Технические условия.
- РМГ 60-2003 Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
- РМГ 76-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.



**«ҚАЗАҚСТАН МЕТРОЛОГИЯ ИНСТИТУТЫ»
РЕСПУБЛИКАЛЫҚ МЕМЛЕКЕТТІК КӘСІПОРНЫ
«ҚазМетрИн» РМК**

**Өлшемдерді орындау әдістемесін метрологиялық аттестаттау туралы
№ 168 КУӘЛІК**

Нұр-Сұлтан қаласы «ҚазМетрИн» РМК әзірлеген «Полистиролдан және стирол сополимерлерінен жасалған бұйымдардағы бутадиеңнің су және ауа орталарына массалық шоғырлану бірлігінде көрсетілген миграциялау деңгейін өлшеуді орындау әдістемесі» 2018 жылғы 27 желтоқсандағы № 932 «Өлшемдерді орындау әдістемелері мен референттік өлшемдерді орындау әдістемелерін әзірлеу, метрологиялық аттестаттау, бекіту және өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі тізімінде тіркеу ережелері» талаптарына сәйкес аттестатталған.

Метрологиялық аттестаттаудың негізінде өлшемдерді орындау әдістемесі оған қойылатын метрологиялық талаптарға сәйкес келеді және келесі негізгі метрологиялық сипаттамаларға не деп белгіленді:

I кесте – ӨОӘ метрологиялық сипаттамалары

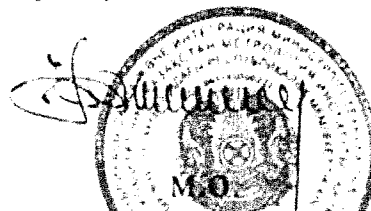
пайызбен

Бутадиеңнің массалық концентрациясын өлшеу ауқымы-1,3	Шегі		P = 0,95 мен өлшеу дәлдігінің көрсеткіші	
	қайталану, $r_{n=2}$	жаңғыру, R	кәтелік, δ	кеңейтілген белгісіздік $U_{k=2}$
су орталары, мг/дм³				
0,0002-ден 0,1000-ға дейін қоса	3	5	5	5
ауа орталарында, мг/м³				
0,002-ден 1,000-ге дейін қоса	9	11	9	9

Куәлікті беру мерзімі
Қолданылу мерзімі

22 қазан 2025 жылға дейін
22 қазан 2025 жылға дейін

Бас директор



Т. Тоқанов

000762



KZ.A.01.0602
STRK 7.6



РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«КАЗАХСТАНСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»
РГП «КазИнМетр»

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 168

«Методика выполнения измерений уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола», разработанная РГП «КазИнМетр», г. Нур-Султан, аттестована в соответствии с требованиями «Правил разработки, метрологической аттестации, утверждения и регистрации в реестре государственной системы обеспечения единства измерений методик выполнения измерений и референтных методик выполнения измерений» от 27 декабря 2018 года № 932.

В результате метрологической аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Таблица 1 – Метрологические характеристики МВИ

В процентах

Диапазон измерений массовой концентрации бутадиена-1,3	Предел		Показатель точности измерений с $P = 0,95$	
	повторяемости, $r_{n=2}$	воспроизводимости, R	погрешность, δ	расширенная неопределенность $U_{k=2}$
в водных средах, мг/лм ³				
от 0,0002 до 0,1000 включ	3	5	5	5
в воздушных средах, мг/м ³				
от 0,002 до 1,000 включ.	9	11	9	9

Дата выдачи свидетельства

22 октября 2020 года

Срок действия до

22 октября 2025 года

Генеральный директор



Т. Токанов

000762