

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

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Заместитель генерального  
директора РГП «КазСтандарт»

\_\_\_\_\_ Ж.А. Бегайдаров

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 год

**ПРОЕКТ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
УРОВНЯ МИГРАЦИИ, ВЫРАЖЕННОГО В ЕДИНИЦАХ МАССОВОЙ КОНЦЕН-  
ТРАЦИИ, В ВОДНЫЕ И ВОЗДУШНЫЕ СРЕДЫ АЦЕТОФЕНОНА, СОДЕРЖАЩЕ-  
ГОСЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ РЕЗИНО-ЛАТЕКСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, А ТАКЖЕ ПО-  
ЛИСТИРОЛА И СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА»**

**г. Нур-Султан, 2021**

## 1 Назначение и область применения

1.1 Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) предназначена для определения уровня миграции ацетофенона, мигрирующего из изделий из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола в контактирующие с ними среды (водные, воздушные), и устанавливает газовый хромато-масс-спектрометрический метод измерений массовой концентрации ацетофенона в диапазонах измерений:

- от 0,03 до 100 мкг/дм<sup>3</sup> в водных средах;
- от 0,04 до 1000 мкг/м<sup>3</sup> в воздушных средах.

1.2 МВИ распространяется на изделия из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола, 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 ацетофенона 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 ацетофенона	Предел		Показатели точности измерений с $P = 0,95$	
	повторяемости, $r_{n=2}$	воспроизводимости, $R$	погрешность, $\delta$	расширенная неопределенность $U_{k=2}$
<b>в водных средах, мкг/дм<sup>3</sup></b>				
От 0,03 до 100 включ.				
<b>в воздушных средах, мкг/м<sup>3</sup></b>				
От 0,04 до 1000 включ.				

## 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 см<sup>3</sup> с винтовой крышкой и септой из политетрафторэтилена.

Виалы номинальной вместимостью 20 см<sup>3</sup> с обжимной крышкой и септой из политетрафторэтилена.

Колонка капиллярная хроматографическая DB-WAXetr, 30 м×0,25 мм×0,25 мкм, со стационарной фазой сильной полярности, обеспечивающая эффективное определение ацетофенона и симметричность пика аналита не более 1,5 и ширину не более 40 с (далее - колонка).

Микрошприцы номинальной вместимости 10; 100 мм<sup>3</sup>.

Пипет-дозаторы переменного объема от 100 до 1000 мм<sup>3</sup>.

Пипет-дозаторы переменного объема от 1000 до 5000 мм<sup>3</sup>.

Стандартный образец (СО) раствора ацетофенона или аттестованные растворы (АР) по приложению А.

Система пробоотборная для извлечения ацетофенона из водных сред (рисунок 1).

Система пробоотборная для извлечения ацетофенона из воздушных сред (рисунок 2).

Стекланные герметично закрывающиеся емкости.

Устройство пробоотборное, обеспечивающее регулируемый интервал скоростей от 20 до 500 см<sup>3</sup>/мин по СТ РК 2228, ГОСТ Р 51945 или аналогичное.

Шкаф сушильный лабораторный.

### **3. 2 Реактивы, материалы**

Метанол Sigma Aldrich, 99.9%.

Гелий газообразный чистотой не менее 99,995 %.

Вода, дистиллированная по ГОСТ 6709.

Изопропанол, х.ч.

Натрий хлор по ГОСТ 4233-77, х.ч.

Волокно для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) 65 мкм Полидиметилсилоксан/Дивинилбензол (ПДМС/ДВБ).

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 ацетофенона основан на экстракции ацетофенона из водных и воздушных сред, контактировавших с образцами исследуемого изделия, волокном для твердофазной микроэкстракции с последующей десорбцией и газовой хроматографией/масс-спектрометрией в режиме мониторинга выбранных ионов *m/z* 105 (основной ион) и 77 (дополнительный ион).

Связь величины площади хроматографического пика с массовой концентрацией ацетофенона 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 ацетофенон (1-фенилэтанон, метилфенилкетон, ацетилбензол, фенилацетон) относится к 3-му классу опасности по 12.1.005-88. Предельно допустимые концентрации (ПДК) ацетофенона в воде и водных объектах – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м<sup>3</sup>; класс опасности – III. При взаимодействии с объектами внешней среды ацетофенон стабилен, но может стать неустойчивым при повышенных температуре и давлении.

## **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 прямой лайнер для ТФМЭ;
- 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 см<sup>3</sup>/мин при делении потока 50:1, нагревают термостат колонок хроматографа до температуры 240 °С, вводят 1 мм<sup>3</sup> изопропанола и выдерживают в течение 15 мин;

– при запуске анализа в автоматическом режиме, устанавливают волокно ТФМЭ в автосамплер;

8.3.2.2 Задают параметры хроматографирования и детектирования:

- скорость газа-носителя – 1 см<sup>3</sup>/мин;
- режим подачи газа-носителя – постоянный поток;
- режим ввода пробы – без деления потока;
- активация продувки со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин через 3 мин;
- температура устройства для ввода проб – 220 °С.

Параметры масс-спектрометрического детектора:

- температура интерфейса – 250 °С;
- задержка растворителя – 6 мин;
- общее время анализа – 10 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 использовать режим с делением потока и варьировать деление потока в зависимости от интенсивности полученного отклика ацетофенона.

Параметры программы термостата колонки 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
Ацетофенон	105	77	10

**Таблица 3 – Программа термостата колонки**

Программа термостата колонки		
Скорость нагрева, °С/мин	Температура, °С	Выдержка, мин
	80	2
20	240	0
Общее время 10,0 мин		

#### 8.4 Подготовка волокна для твердофазной микроэкстракции

Волокно для твердофазной микроэкстракции выдерживают при температуре 220 °С в течение 10 мин в потоке газа-носителя. Для подтверждения отсутствия определяемого соединения, подготовленное волокно анализируют в рабочем режиме хроматографа.

#### 8.5 Приготовление градуировочных растворов для определения ацетофенона в водных средах

Градуировочные растворы ацетофенона готовят путем смешивания аликвот исходных растворов с раствором метанола:

- раствора А с массовой концентрацией ацетофенона 5 мкг/мм<sup>3</sup>;
- раствора Б с массовой концентрацией ацетофенона 1 мкг/мм<sup>3</sup>.

Схема приготовления градуировочных растворов представлена таблице 4.

Исходные растворы готовят соответствующим разбавлением СО ацетофенона или используют АР, приготовленные по приложению А.

Аликвоту исходного раствора  $V_a$ , мм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (1):

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

где  $C_{гр}$  – массовая концентрация ацетофенона в градуировочном растворе, нг/мм<sup>3</sup>;  
 $C_{ст}$  – массовая концентрация ацетофенона в исходном растворе, нг/мм<sup>3</sup>;  
 $V_{гр}$  – объем градуировочного раствора, мм<sup>3</sup>.

**Таблица 4 – Схема приготовления градуировочных растворов ацетофенона**

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Масса ацетофенона в 1 мм <sup>3</sup> градуировочного раствора, нг	20	50	100	500	1000
Аликвота раствора А, мм <sup>3</sup>	-	-	-	100	200
Аликвота раствора Б, мм <sup>3</sup>	20	50	100	-	-
Аликвота метанола, мм <sup>3</sup>	980	950	900	900	800

#### 8.6 Приготовление градуировочных растворов для определения ацетофенона в воздушных средах

Градуировочные растворы ацетофенона готовят путем смешивания аликвот исходных растворов с раствором метанола:

- раствора А с массовой концентрацией ацетофенона 40 нг/мм<sup>3</sup>;
- раствора Б с массовой концентрацией ацетофенона 0,4 нг/мм<sup>3</sup>.

Схема приготовления градуировочных растворов представлена таблице 4.

Исходные растворы готовят соответствующим разбавлением СО ацетофенона или используют АР, приготовленные по приложению А.

Аликвоту исходного раствора  $V_a$ , мм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (1):

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

где  $C_{гр}$  – массовая концентрация ацетофенона в градуировочном растворе, нг/мм<sup>3</sup>;

$C_{ст}$  – массовая концентрация ацетофенона в исходном растворе, нг/мм<sup>3</sup>;  
 $V_{гр}$  – объем градуировочного раствора, мм<sup>3</sup>.

**Таблица 4 – Схема приготовления градуировочных растворов ацетофенона**

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Масса ацетофенона в 1 мм <sup>3</sup> градуировочного раствора, нг	0,02	0,04	0,1	0,4	1	2	10	20
Аликвота раствора А, мм <sup>3</sup>	-	-	-	10	25	50	250	500
Аликвота раствора Б, мм <sup>3</sup>	50	100	250	-	-	-	-	-
Аликвота метанола, мм <sup>3</sup>	950	900	750	990	975	950	750	500

### 8.7 Установление градуировочной характеристики для водных сред

8.7.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от содержания ацетофенона, устанавливают путем измерений градуировочных растворов.

По 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора (в порядке возрастания номеров) вводят микрошприцом в вialу номиналом 20 см<sup>3</sup> в трех параллелях, содержащую 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

8.7.2 Параметры подготовки градуировочных растворов водной среды:

- время преинкубации – 5 мин;
- концентрация соли – 0,35 г/см<sup>3</sup>;
- температура преинкубации – 60 °С;
- перемешивание – 500 об/мин.

Параметры экстракции волокном ТФМЭ:

- температура экстракции – 60 °С;
- время экстракции – 20 мин;
- тип покрытия волокна – 65 мкм ПДМС/ДВБ.

8.7.3 Перерасчет массы ацетофенона, введенной в вialу в соответствующую массовую концентрацию ацетофенона в воздушных средах, производят по формуле (2), расчетные данные сведены в таблицу 5.

$$C' = \frac{m_a}{V_b} \quad (2)$$

где  $C'$  – массовая концентрация ацетофенона в воздушных средах, мкг/м<sup>3</sup>;  
 $m_a$  – масса ацетофенона в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, нг;  
 $V_b$  – объем водной среды, см<sup>3</sup>.

**Таблица 5 – Перерасчет масс ацетофенона в массовые концентрации ацетофенона в водных средах**

$m_a$ , нг	$C'$
	мкг/дм <sup>3</sup> , в водных средах при $V_B = 10 \text{ см}^3$
20	2
50	5
100	10
500	50
1000	100

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

### 8.8 Установление градуировочной характеристики для воздушных сред

8.8.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от содержания ацетофенона, устанавливают путем измерений градуировочных растворов.

По 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора (в порядке возрастания номеров) вводят микрошприцом в виалу номиналом 20 см<sup>3</sup> в трех параллелях.

8.8.2 Параметры экстракции волокном ТФМЭ:

- температура экстракции – 25 °С (комнатная температура);
- время экстракции – 10 мин;
- тип покрытия волокна – 65 мкм ПДМС/ДВБ.

8.8.3 Перерасчет массы ацетофенона, введенной в виалу в соответствующую массовую концентрацию ацетофенона в воздушных средах, производят по формуле (2), расчетные данные сведены в таблицу 5.

$$C' = \frac{m_a}{V_{\text{виалы}} \times 1000} \quad (2)$$

где  $C'$  – массовая концентрация ацетофенона в воздушных средах, мкг/м<sup>3</sup>;  
 $m_a$  – масса ацетофенона в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, нг;  
 $V_{\text{виалы}}$  – объем виалы, см<sup>3</sup>.

**Таблица 5 – Перерасчет масс ацетофенона в массовые концентрации ацетофенона в воздушных средах**

$m_a$ , нг	$C'$
	мкг/м <sup>3</sup> , в воздушных средах при $V_{\text{виалы}} = 20 \text{ см}^3$
0,02	1
0,04	2
0,1	5
0,4	20
1	50
2	100
10	500
20	1000

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 дм<sup>3</sup> 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 ацетофенона в водные среды осуществляют в герметичном стеклянном пробоотборнике, который соответствует размеру образца.

9.1.3 Для измерения уровня миграции ацетофенона 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).

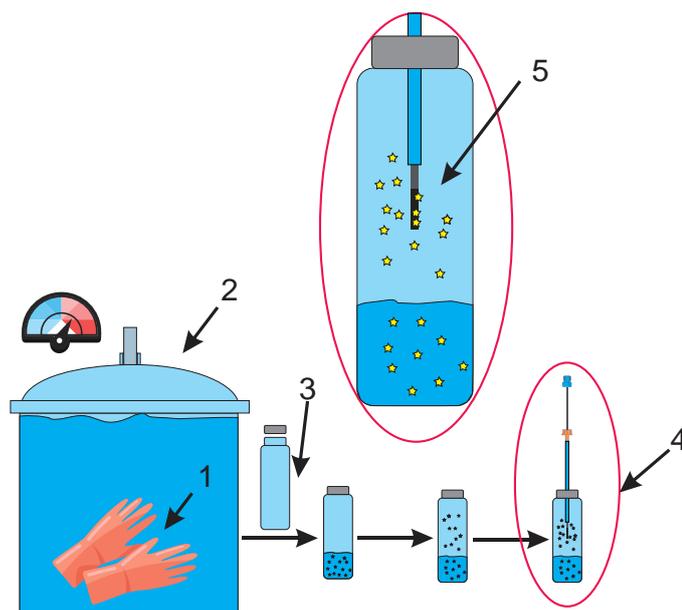
### **9.2 Подготовка пробы водной среды**

Порядок подготовки проб исследуемого изделия для измерения миграции ацетофенона в водную среду:

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

- 10 см<sup>3</sup> водной среды, переносят в виалу (3), добавляют 3,5 г натрия хлора и проводят преинкубацию при 60 °С и перемешивании со скоростью 500 об/мин в течение 5 мин.

– проводят экстракцию ацетофенона из пробы водной среды волокном ТФМЭ (4,5) при 60 °С и перемешивании со скоростью 500 об/мин в течение 20 мин.



1 – образец резино-латексного изделия, 2 – сосуд для экспозиции, 3 – виалы для отбора проб водной среды, 4 – экстракция волокном ТФМЭ, 5 – адсорбция аналитов микрополимерным покрытием ТФМЭ.

**Рисунок 1 – Система для извлечения ацетофенона из водных сред**

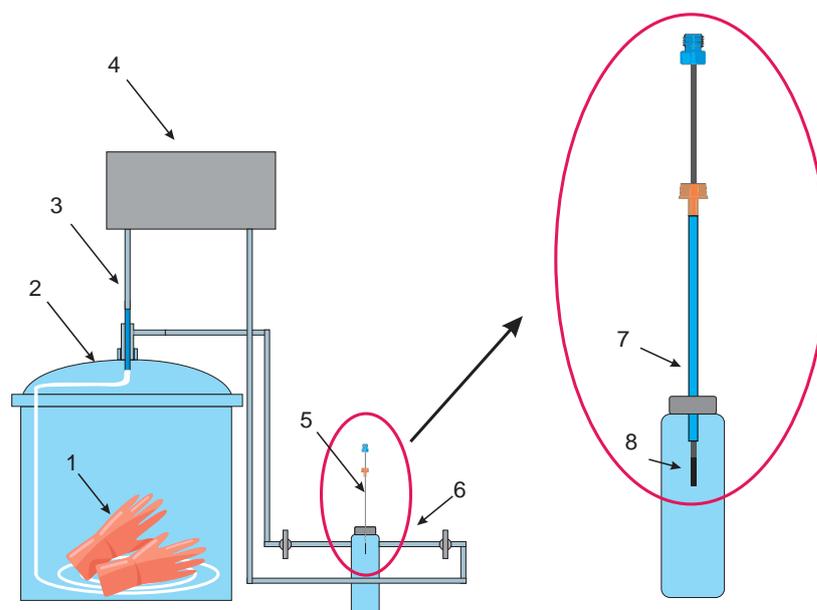
### 9.3 Подготовка пробы воздушной среды

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

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

Отбор воздушной среды:

- в линию рециркуляции в виалу (6) помещают волокно ТФМЭ (5);
- с помощью волокна ТФМЭ (5) проводят экстракцию ацетофенона из воздушной среды при комнатной температуре в течение 10 мин. При проведении экстракции, рециркуляцию воздушной среды останавливают с помощью насоса (4).



1 – Образец резино-латексного изделия, 2 – сосуд для экспозиции, 3 – линия рециркуляции воздуха, 4 – воздушный насос, 5 – волокно ТФМЭ, 6 – 20 мл виала для парового анализа, 7 – септа-прокладка, 8 – микрополимерное покрытие.

**Рисунок 2 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации ацетофенона в воздушных средах**

## 10 Выполнение измерений

Измерение массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах выполняют в соответствии с указаниями эксплуатационной документацией на применяемый прибор. Посредством программного обеспечения хроматографа запускают анализ: помещают волокно ТФМЭ в автосамплер, запускают процесс экстракции 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 ацетофенона

Идентификацию ацетофенона проводят по времени удерживания, которое устанавливают экспериментально путем предварительного измерения  $1 \text{ мм}^3$  раствора ацетофенона с концентрацией  $40 \text{ нг/мм}^3$  в режиме полного сканирования ионов в диапазоне  $m/z$  34 – 350 с идентификацией по масс-спектру.

### 11.2 Расчет уровня миграции ацетофенона

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

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

где  $C$  – уровень миграции ацетофенона в водные или в воздушные среды, мкг/дм<sup>3</sup> или мкг/м<sup>3</sup>;

$S$  – площадь пика ацетофенона, обнаруженного в водных или в воздушных средах, у.е.;

$S_{хол}$  – площадь пика ацетофенона, 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 ацетофенона в водные (мкг/дм<sup>3</sup>) и воздушные (мкг/м<sup>3</sup>) 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 ацетофенона в водные и воздушные среды  $\bar{C}$ , выходящий за границы диапазона измерений, указанного в разделе 1, представляют в виде записи:

- «менее 0,03 мкг/дм<sup>3</sup>» или «более 100 мкг/дм<sup>3</sup>» в водных средах;
- «менее 0,04 мкг/м<sup>3</sup>» или «более 1000 мкг/м<sup>3</sup>» в воздушных средах.

## 12 Форма представления результатов измерений

Результат измерения массовой концентрации ацетофенона в водных (мкг/дм<sup>3</sup>) и воздушных (мкг/м<sup>3</sup>) 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  $\Delta$ ,  $U$  – 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  $\delta$ ,  $U_{k=2}$  – 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 невыпол-

нении - 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 ацетофенона, мкг/дм<sup>3</sup> (водные среды), мкг/м<sup>3</sup> (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/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>).

**Приложение А**  
(обязательное)

**МЕТОДИКА**

**Приготовления аттестованных растворов ацетофенона в метаноле**

**А.1 Назначение и область применения АР**

Методика устанавливает порядок приготовления аттестованных смесей в виде растворов (АР) ацетофенона в метаноле, соответствуют 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 ацетофенона.

**Таблица А.1 - Метрологические характеристики АР**

Среда	Наименование АР	Аттестованное значение АР	Единица	Погрешность аттестованного значения ( $P = 0,95$ ), %	Расширенная неопределенность аттестованного значения ( $P = 0,95, k = 1,65$ ), %
Водная	Раствор А	5	мкг/мм <sup>3</sup>		
	Раствор Б	1	мкг/мм <sup>3</sup>		
Воздушная	Раствор А	40	нг/мм <sup>3</sup>		
	Раствор Б	0,4	нг/мм <sup>3</sup>		

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

Ацетофенон, раствор с чистотой 99% (ReagentPlus®, Sigma-Aldrich, CAS № 98-86-2). Относительная погрешность – 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 растворов водной среды**

**А.6.1 Приготовление раствора А**

А.6.1.1 Расчет необходимого объема стандарта ацетофенона для приготовления промежуточного раствора с концентрацией 50 мкг/мм<sup>3</sup> проводят по формуле (А.1):

$$V_a = \frac{V_S \cdot C_S \times 1000 \times \text{purity}}{\rho_a} =$$
$$= \frac{1 \text{ см}^3 \times 50 \text{ мг/см}^3 \times 1000 \times 0,99}{1028 \text{ мг/см}^3} = 48,1 \text{ мм}^3 \quad (\text{А.1})$$

где  $V_a$  – объем стандарта ацетофенона, необходимый для приготовления промежуточного раствора, мм<sup>3</sup>;

$V_S$  – объем промежуточного раствора, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$C_S$  – массовая концентрация ацетофенона в промежуточном растворе, мг/см<sup>3</sup> (50 мг/см<sup>3</sup>);

$\rho_a$  – плотность стандарта ацетофенона, равная 1028 мг/см<sup>3</sup> (по паспорту);

*purity* – чистота стандарта ацетофенона в % деленная на 100%.

А.6.1.2 Расчет необходимого объема промежуточного раствора ацетофенона для приготовления раствора А с концентрацией 5 мкг/мм<sup>3</sup> проводят по формуле (А.2):

$$V_S = \frac{V_A \cdot C_A}{C_S} =$$
$$= \frac{1 \text{ см}^3 \times 5 \text{ мкг/мм}^3}{50 \text{ мг/см}^3} = 0,1 \text{ см}^3 = 100 \text{ мм}^3 \quad (\text{А.2})$$

где  $V_S$  – объем промежуточного раствора ацетофенона, необходимый для приготовления раствора А, мм<sup>3</sup>;

$V_A$  – аликвота раствора А, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$C_A$  – массовая концентрация ацетофенона в растворе А, мкг/мм<sup>3</sup> (5 мкг/мм<sup>3</sup>);

$C_S$  – массовая концентрация ацетофенона в промежуточном растворе, мг/см<sup>3</sup>.

А.6.1.3 Порядок приготовления раствора А (1 см<sup>3</sup>).

В виалу вместимостью 2 см<sup>3</sup> вносят последовательно:

– 852 мм<sup>3</sup> метанола, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают метанолом);

– 48,1 мм<sup>3</sup> стандарта ацетофенона, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм<sup>3</sup> (микрошприц предварительно промывают стандартным раствором ацетофенона).Виалу закрывают крышкой и перемешивают промежуточный раствор.

– 900 мм<sup>3</sup> метанола, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают метанолом);

– 100 мм<sup>3</sup> стандарта ацетофенона, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм<sup>3</sup> (микрошприц предварительно промывают стандартным раствором ацетофенона).Виалу закрывают крышкой и перемешивают раствор А.

## А.6.2 Приготовление раствора Б

А.6.2.1 Расчет необходимого объема раствора А для приготовления раствора Б с концентрацией 1 мкг/мм<sup>3</sup> проводят по формуле (А.3):

$$V_A = \frac{V_B \cdot C_B}{C_A} = \frac{1 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ мкг/мм}^3}{5 \text{ мкг/мм}^3} = 0,2 \text{ см}^3 = 200 \text{ мм}^3 \quad (\text{A.3})$$

где  $V_A$  – объем раствора А, необходимый для приготовления раствора Б, мм<sup>3</sup>;

$V_B$  – объем раствора Б, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$C_B$  – массовая концентрация ацетофенона в растворе Б, нг/мм<sup>3</sup> (1 мкг/мм<sup>3</sup>);

А.6.2.2 Порядок приготовления раствора Б (1 см<sup>3</sup>).

В виалу вместимостью 2 см<sup>3</sup> вносят последовательно:

– 800 мм<sup>3</sup> метанола, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают метанолом);

– 200 мм<sup>3</sup> раствора А, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм<sup>3</sup> (микрошприц предварительно промывают раствором А).

Виалу закрывают крышкой и перемешивают раствор.

## А.7 Процедура приготовления растворов воздушной среды

### А.7.1 Приготовление раствора А

А.7.1.1 Расчет необходимого объема стандарта ацетофенона для приготовления промежуточного раствора с концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup> проводят по формуле (А.4):

$$V_a = \frac{V_S \cdot C_S \times 1000 \times \text{purity}}{\rho_a} =$$

$$= \frac{1 \text{ см}^3 \times 5 \text{ мг/см}^3 \times 1000 \times 0,99}{1028 \text{ мг/см}^3} = 4,8 \text{ мм}^3 \quad (\text{A.4})$$

где  $V_a$  – объем стандарта ацетофенона, необходимый для приготовления промежуточного раствора, мм<sup>3</sup>;

$V_S$  – объем промежуточного раствора, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$C_S$  – массовая концентрация ацетофенона в промежуточном растворе, мг/см<sup>3</sup> (5 мг/см<sup>3</sup>);

$\rho_a$  – плотность стандарта ацетофенона, равная 1028 мг/см<sup>3</sup> (по паспорту);

*purity* – чистота стандарта ацетофенона в % деленная на 100%.

А.7.1.2 Расчет необходимого объема промежуточного раствора ацетофенона для приготовления раствора А с концентрацией 40 нг/мм<sup>3</sup> проводят по формуле (А.5):

$$V_S = \frac{V_A \cdot C_A}{C_S} =$$

$$= \frac{1 \text{ см}^3 \times 40 \text{ нг/мм}^3}{5 \text{ мг/см}^3} = 8 \text{ мм}^3 \quad (\text{A.5})$$

где  $V_S$  – объем промежуточного раствора ацетофенона, необходимый для приготовления раствора А, мм<sup>3</sup>;

$V_A$  – аликвота раствора А, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$C_A$  – массовая концентрация ацетофенона в растворе А, мкг/мм<sup>3</sup> (40 нг/мм<sup>3</sup>);

$C_S$  – массовая концентрация ацетофенона в промежуточном растворе, мг/см<sup>3</sup>.

А.7.1.3 Порядок приготовления раствора А (1 см<sup>3</sup>).

В виалу вместимостью 2 см<sup>3</sup> вносят последовательно:

- 995 мм<sup>3</sup> метанола, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают метанолом);
- 4,8 мм<sup>3</sup> стандарта ацетофенона, отмеренные микрошприцом, вместимостью 10 мм<sup>3</sup> (микрошприц предварительно промывают стандартным раствором ацетофенона). Вialу закрывают крышкой и перемешивают промежуточный раствор.
- 992 мм<sup>3</sup> метанола, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают метанолом);
- 8 мм<sup>3</sup> стандарта ацетофенона, отмеренные микрошприцом, вместимостью 10 мм<sup>3</sup> (микрошприц предварительно промывают стандартным раствором ацетофенона). Вialу закрывают крышкой и перемешивают раствор А.

## А.7.2 Приготовление раствора Б

А.7.2.1 Расчет необходимого объема раствора А для приготовления раствора Б с концентрацией 0,4 нг/мм<sup>3</sup> проводят по формуле (А.6):

$$V_A = \frac{V_B \cdot C_B}{C_A} = \frac{1 \text{ см}^3 \cdot 0,4 \text{ нг/мм}^3}{40 \text{ нг/мм}^3} = 0,01 \text{ см}^3 = 10 \text{ мм}^3 \quad (\text{А.6})$$

где  $V_A$  – объем раствора А, необходимый для приготовления раствора Б, мм<sup>3</sup>;

$V_B$  – объем раствора Б, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$C_B$  – массовая концентрация ацетофенона в растворе Б, нг/мм<sup>3</sup> (0,4 нг/мм<sup>3</sup>)

А.7.2.2 Порядок приготовления раствора Б (1 см<sup>3</sup>).

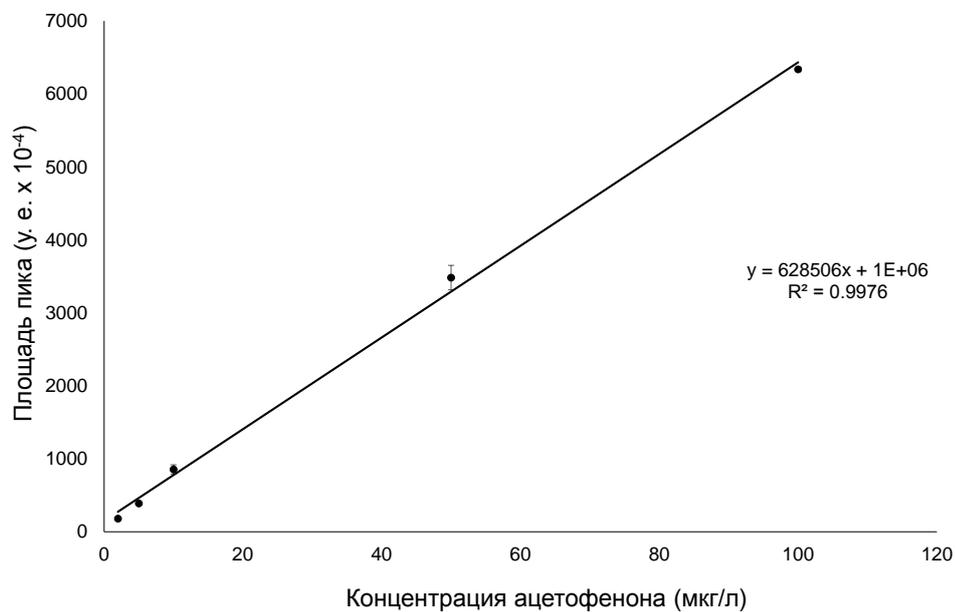
В вialу вместимостью 2 см<sup>3</sup> вносят последовательно:

- 990 мм<sup>3</sup> метанола, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают метанолом);
- 10 мм<sup>3</sup> раствора А, отмеренные микрошприцом, вместимостью 10 мм<sup>3</sup> (микрошприц предварительно промывают раствором А).

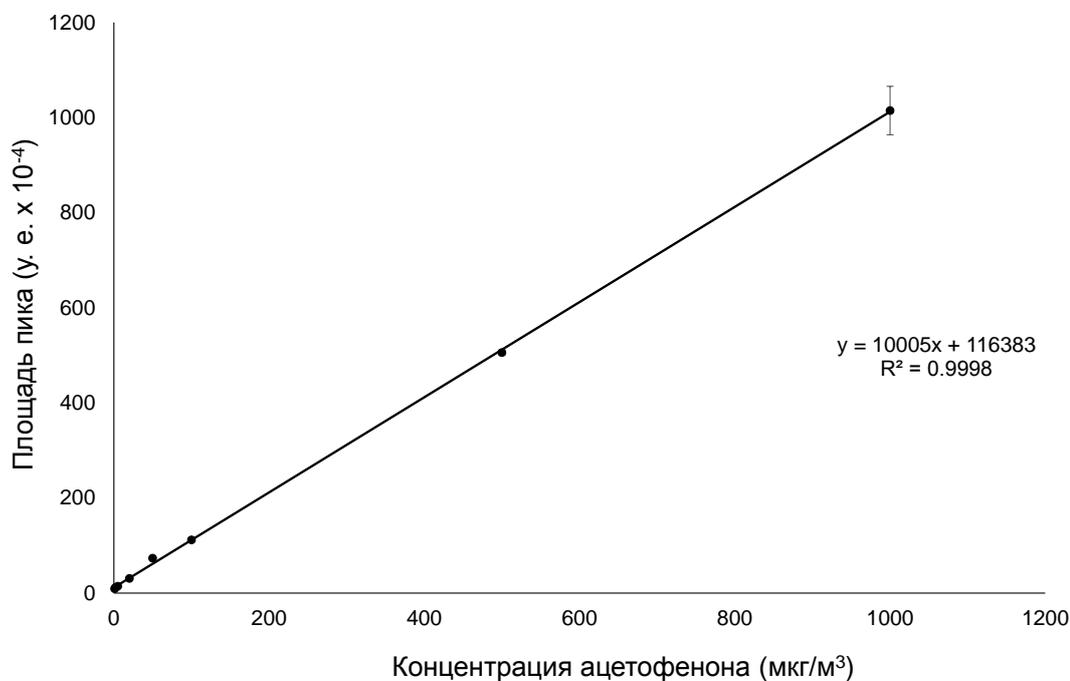
Вialу закрывают крышкой и перемешивают раствор.

**Приложение Б**  
(информационное)

**Градуировочные характеристики**



**Рисунок Б.1 – Градуировочный график ацетофенона в водных средах (диапазон от 1 до 100 мкг/дм<sup>3</sup>)**



**Рисунок Б.2 – Градуировочный график ацетофенона в воздушных средах (диапазон от 1 до 1000 мкг/м<sup>3</sup>)**

**Приложение В**  
(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 <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	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 <sup>2</sup> /м <sup>3</sup> 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. Летающие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т. п.). 10. Летающие 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 <sup>3</sup> *				
15. Оборудование для открытых детских площадок		0,1 м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>				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 – $1 \text{ см}^2 : 2 \text{ см}^3$  Для веществ 4-го класса опасности – $1 \text{ см}^2 : 5 \text{ см}^3$	37±2	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 – $1 \text{ см}^2 : 2 \text{ см}^3$  Для веществ 4-го класса опасности – $1 \text{ см}^2 : 10 \text{ см}^3$		
9. Игрушки для игр на воде.			22±2	

\* При сложных конфигурациях игрушек и невозможности подсчитать их площадь, определение следует проводить при соотношении 1 г на  $10 \text{ см}^3$ .

Примечание – Приведенная информация в части моделирования условий для определения ацетофенона 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 Устройства пробоотборные. Технические условия.
- ГОСТ 12.0.004-90 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. Диметилформаид. 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.
- РМГ 60-2003 Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
- РМГ 76-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.