

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»  
(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НПЦГ»)

УДК 543.6:661.741.143-049.5  
Рег. № НИОКТР 20221234

УТВЕРЖДАЮ  
Директор государственного  
предприятия «НПЦГ»  
канд. мед. наук, доцент  
\_\_\_\_\_ С.И. Сычик

«\_\_» мая 2023 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖДУНАРОДНОГО ОПЫТА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В  
ОБЛАСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В  
ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ И РАЗРАБОТКА НА ЭТОЙ ОСНОВЕ МЕТОДИКИ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ МИГРАЦИИ, ВЫРАЖЕННОГО В ЕДИНИЦАХ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ, В ВОДНЫЕ И ВОЗДУШНУЮ СРЕДЫ ВИНИЛАЦЕТАТА,  
СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И  
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА, В ЦЕЛЯХ ПРИМЕНЕНИЯ И  
ИСПОЛНЕНИЯ ТРЕБОВАНИЙ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ЕВРАЗИЙСКОГО  
ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА И ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОЦЕНКИ СООТВЕТСТВИЯ  
ОБЪЕКТОВ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТРЕБОВАНИЯМ,  
УСТАНОВЛЕННЫМ К ДАННОМУ ПОКАЗАТЕЛЮ ТЕХНИЧЕСКИМИ  
РЕГЛАМЕНТАМИ ЕВРАЗИЙСКОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА

(промежуточный, этап 2)

Договор № Н-16/288

Заместитель директора по научной работе  
канд. мед. наук, доцент

\_\_\_\_\_ Е.В. Дроздова  
«\_\_» мая 2023 г.

Руководитель НИР,  
заместитель директора по  
сопровождению практического  
санитарно-эпидемиологического  
надзора и работе с ЕЭК  
канд. мед. наук, доцент

\_\_\_\_\_ Е.В. Федоренко  
«\_\_» мая 2023 г.

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований

\_\_\_\_\_ Т.П. Крымская  
«\_\_» мая 2023 г.

Минск 2023

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР,  
заместитель директора по  
сопровождению практического  
санитарно-эпидемиологического  
надзора и работе с ЕЭК  
канд. мед. наук, доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Е. В. Федоренко  
(введение, заключение)

Ответственный исполнитель,  
заведующий лабораторией  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Т. П. Крымская  
(введение, разделы 1–7,  
заключение, приложения А–Г)

Исполнители:

Ведущий химик лаборатории  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

И. М. Капелько  
(введение, разделы 1–7,  
заключение, приложения А–Г)

Химик лаборатории  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Д. В. Чеботкова  
(введение, разделы 1–7,  
заключение, приложения А–Г)

Младший научный сотрудник  
лаборатории  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

К.С. Лебединская  
(введение, разделы 1–7,  
заключение, приложения А–Г)

Нормоконтроль

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Н.С. Иванова

Соисполнители:

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»

Заведующий отделом  
аналитических методов  
исследования,  
д-р биол. наук, доцент



(подпись, дата)

Т.В. Нурисламова  
(приложения А–В)

Научный руководитель, д-р мед.  
наук, академик РАН, заслуженный  
деятель науки РФ



(подпись, дата)

Н.В. Зайцева  
(приложения А–В)

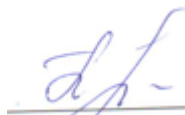
Научный сотрудник  
лаборатории методов газовой  
хроматографии,  
канд. биол. наук



(подпись, дата)

О.А. Мальцева  
(приложения А–В)

Старший научный сотрудник  
лаборатории методов газовой  
хроматографии



(подпись, дата)

Н.А. Попова  
(приложения А–В)

Научный сотрудник  
лаборатории методов газовой  
хроматографии



(подпись, дата)

Т.В. Чинько  
(приложения А–В)

## РЕФЕРАТ

Отчет 194 с., 1 кн, 24 рис., 23 табл., 6 источн., 4 прил.

ВИНИЛАЦЕТАТ, ВОЗДУШНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ВОДНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ТОВАРЫ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ, МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОЙ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, МЕТОД ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

*Объекты исследований* – градуировочные растворы винилацетата, воздушные и водные вытяжки из товаров народного потребления с добавлением стандартного раствора винилацетата в качестве модельных объектов.

*Цель НИИР* – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водных и воздушной средах.

Проведены исследования по подбору условий определения винилацетата в водных и воздушных вытяжках.

Разработана методика определения винилацетата в водных и воздушной вытяжках.

Методика основана на использовании метода газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

Определение массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках проводят газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы.

Определение винилацетата в воздушных вытяжках проводят путем улавливания винилацетата из воздуха на твердый сорбент и последующей термической десорбцией.

Проведен набор статистических данных для расчета метрологических характеристик методики: предел количественного определения, диапазон определяемых концентраций, предел повторяемости, предел промежуточной прецизионности, относительная расширенная неопределенность.

Показано, что разработанная методика по нижнему диапазону определения соответствует половине предельно допустимых нормативных значений содержания винилацетата в водных и воздушной средах.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Материалы и методы исследований.....	9
2 Результаты исследований и их обсуждение.....	11
2.1 Установление условий хроматографирования.....	11
2.1.1 Выбор капиллярной колонки и детектора.....	11
2.1.2 Выбор газа-носителя и скорости потока газа-носителя.....	15
2.1.3 Оптимизация температурной программы колонок.....	19
2.1.4 Метод ввода пробы.....	21
3 Оптимизация параметров парофазного и термодесорбционного анализа.....	23
3.1 Оптимизация парофазного анализа.....	24
3.2 Оптимизация термодесорбционного анализа.....	33
4 Проведение исследований по разработке методики определения ВА в водных вытяжках.....	41
4.1 Подготовка водной вытяжки.....	41
4.2 Разработка оптимальных условий пробоподготовки.....	41
4.2.1 Влияние температуры.....	42
4.2.2 Влияние времени термостатирования.....	43
4.2.3 Влияние объема пробы.....	44
4.2.4 Влияние безводного сернокислого натрия.....	46
4.2.5 Матричный эффект.....	47
5 Проведение исследований по разработке методики определения ВА в воздушных вытяжках.....	49
5.1 Подбор сорбента.....	52
5.2 Подготовка воздушной вытяжки.....	59
6 Итоговые параметры хроматографического определения.....	61
7 Процедуры и этапы метрологической аттестации.....	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	67
ПРИЛОЖЕНИЕ А Проект методики измерений «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии».....	68

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики измерений «Массовая концентрация винулацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винулацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии» Часть 1.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ В Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики измерений «Массовая концентрация винулацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винулацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии» Часть 2.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Техническое задание на разработку методики измерений «Массовая концентрация винулацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винулацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»..	192

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ВА – винилацетат

ГХ – газовая хроматография

ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием

ЕАЭС – Евразийский экономический союз

ЛОС – летучие органические соединения

ТДА – термодесорбционный анализ

СТ – сорбционная трубка

RSM – методология поверхности отклика

CCD – центрально-композиционный план

BBD – план Бокса – Бенкена

## ВВЕДЕНИЕ

При использовании изделий из текстильных материалов и полимеров на основе ВА возможна его миграция в контактирующие с ними среды. По степени воздействия на организм человека ВА относится к третьему классу опасности и его миграция в водные и воздушную среды регламентируется рядом технических регламентов Таможенного Союза: ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» (далее – ТР ТС 005/2011), ТР ТС 007/2011

«О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» (далее – ТР ТС 007/2011), ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек» (далее – ТР ТС 008/2011), ТР ТС 017/2011 «О безопасности продукции легкой промышленности» (далее – ТР ТС 017/2011).

Вместе с тем, перечни стандартов к техническим регламентам Таможенного Союза ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011 и ТР ТС 017/2011 в настоящее время не содержат стандартов или аттестованных методик, позволяющих провести исследования по определению уровня миграции в водные и воздушную среды ВА, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на его основе. Таким образом, в целях применения и исполнения требований вышеуказанных технических регламентов и достоверной оценки соответствия объектов технического регулирования, разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ВА, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе ВА является актуальной.

Целью текущего этапа работы является разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ВА, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на его основе.

Задачи работы:

- подобрать условия хроматографического определения ВА;
- подобрать условия подготовки к анализу водных и воздушных вытяжек;
- разработать проект методики определения ВА в водных и воздушной средах;
- рассчитать приписанную неопределенность измерений методики.

Разработанная методика после внедрения в практику лабораторий государств-членов ЕАЭС, осуществляющих испытания продукции, позволит с высокой степенью достоверности контролировать миграцию ВА из изделий из текстильных материалов и полимеров на его основе в водные и воздушную среды в целях исполнения требований технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011 и ТР ТС 017/2011.



## 1 Материалы и методы исследований

Объекты исследований – градуировочные растворы ВА, воздушные и водные вытяжки из товаров народного потребления с добавлением стандартного раствора ВА в качестве модельных объектов.

При проведении исследований применяли следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- газовый хроматограф «TRACE 1310», оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами, дозатором равновесного пара «TriPlus 300»;

- газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами и термодесорбером двухстадийным «Хроматэк TDA»;

- газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами;

  - аспиратор Хроматэк ПВ-2;

- колонка ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20 М, толщиной 1,0 мкм;

- 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;

- колонка DB-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 5 % фенил-полисилоксана и 95 % диметилполисилоксана толщиной 1,5 мкм;

- колонка DB-1701 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 14 % цианопропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана толщиной 1,0 мкм;

- виалы для парофазного анализа, вместимостью 20 см<sup>3</sup>, с винтовыми магнитными крышками и септами силикон/тефлон;

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

- десорбер для кондиционирования сорбционных трубок в потоке инертного газа (например, десорбер 214.5.886.045-02 под трубки с внешним диаметром 6,35 мм (0,25"), длиной 89 мм (3,5"), совместимые с термодесорбером двухстадийным «Хроматэк TDA»;

- сорбционные трубки Полисорб-1 (0,25-0,50, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), активированный уголь (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Рогарак™ N (50/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Рогарак™ Q (50/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Рогарак™ T (50/80 меш ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Tenax® GR (60/80 меш, ЗАО СКБ

«Хроматэк», Россия), Chromosorb 106 (60/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Chromosorb 101 (60/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), трехсекционные трубки на основе Tenax® GR (35/60 меш), Carborack™ В (60/80 меш) и Carbosieve® S-III (60/80 меш);

- система для деионизации воды Varhstead Easy Pure II;
- эксикатор 1–240;
- трубка ТС-Т–6 или ТС-У–6.

При выполнении измерений применяли следующие реактивы:

- ВА аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % согласно сертификату анализа ( $u_{st} = 0,7 \%$ );
- натрий серноокислый безводный, х.ч.;
- этиловый спирт;
- воздух сжатый;
- водород технический;
- гелий газообразный высокой чистоты (сжатый) марки «6.0» (99,9999 %);
- азот газообразный, о.с.ч., с объемной долей основного вещества не менее 99,996 % в баллонах с редуктором;
- вода второй степени чистоты.

Обоснование применения имеющегося утвержденного стандартного образца винилацетата, необходимого для выполнения измерений по методике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата.

При разработке методики измерений:

- руководствовались требованиями стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 в части обеспечения метрологической прослеживаемости измерений. Испытания на соответствие техническим регламентам Таможенного союза с целью дальнейшей оценки соответствия проводятся аккредитованными испытательными лабораториями, которые должны соответствовать стандарту ГОСТ ISO/IEC 17025-2019;

- использовали сертифицированный стандартный образец винилацетата DRE-C17922500 Лот: G172159, изготовленный аккредитованным компетентным производителем стандартных образцов LGC Labor GmbH, Bgm.-Schlosser-STr. 6A, Augsburg, Germany (аттестаты аккредитации D-RM-19883-01 на соответствие ISO 17034:2017 и D-PL-19883-01 на соответствие ISO/IEC 17025:2018. Сертифицированный стандартный образец сопровождается сертификатом с заявлением об обеспечении метрологической прослеживаемости измерений. Согласно сертификату

определены характеристики и значения стандартного образца: чистота 99,8 %, расширенная неопределенность измерений 0,7 %, однородность и стабильность для указанных свойств.

## **2 Результаты исследований и их обсуждение**

### **2.1 Установление условий хроматографирования**

Существует целый ряд методов определения массовых концентраций ВА в водных и воздушной средах, которые могут стать основой для разработки методик определения уровней миграции ВА, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на его основе. Подавляющее количество методов проводят с использованием газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Это распространенный вид хроматографии, используемый в качестве «инструмента» для выделения и исследования примесей и веществ, которые могут испаряться без распада.

При разработке метода газовой хроматографии для определения ВА рассматривались несколько этапов, таких как, выбор колонки (стационарная фаза и размеры: внутренний диаметр колонки, длина и толщина пленки), выбор газа-носителя (азот, гелий, скорость потока), программирование температуры (начальная температура, выдержка, скорость подъема температуры, конечная температура), температура инжектора и детектора.

#### **2.1.1 Выбор капиллярной колонки и детектора.**

Выбор колонки является очень важным параметром для достижения хорошего хроматографического разделения. Правильно подобранная колонка может обеспечить точный и надежный анализ, тогда как ошибочно используемая – привести к запутанным, неадекватным и плохим разделениям, что породит неверные или сложные для интерпретации результаты. Первоначальный выбор колонки и вспомогательного оборудования оказывает существенное влияние на возможности и конечные результаты оптимизации разделения. Управление параметрами (стационарная фаза, внутренний диаметр, длина и толщина пленки) позволяет контролировать эффективность колонки, разрешение и скорость анализа.

Учитывая подавляющее количество методов определения ВА с использованием пламенно-ионизационного детектора, выбор был сделан в его пользу. Пламенно-ионизационный детектор является наиболее часто используемым вследствие низких затрат на приобретение и эксплуатацию, надежности, высокой чувствительности, большого линейного диапазона и относительно простого управления. Кроме того, важным преимуществом считается почти линейная зависимость его отклика от числа атомов углерода в молекуле углеводорода.

В эксперименте были использованы четыре капиллярные хроматографические колонки с разной длиной и стационарными фазами, выбор которых обоснован физико-химическими свойствами ВА:

1. ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20 М, толщиной 1,0 мкм;

2. 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;

3. DB-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 5 % фенил-полисилоксана и 95 % диметилполисилоксана толщиной 1,5 мкм;

4. DB-1701 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 14 % цианопропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана толщиной 1,0 мкм.

Для испытаний использовались стандартные растворы ВА, приготовленные в различных органических растворителях: ацетон, гексан, толуол, метанол и этиловый спирт. Эксперимент проводили при следующих параметрах анализа:

- 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;
- скорость программирования температуры – 20 °С/мин;
- температура третьего изотермического участка – 220 °С;
- длительность третьего изотермического участка – 7 мин;
- температура испарителя – 220 °С;
- температура детектора – 250 °С;
- давление на вход в капиллярную колонку – 52,694 кПа;
- режим ввода пробы – без деления, с экономией газа;
- объем вводимой пробы – 1 мм<sup>3</sup>;
- общее время анализа – 36,25 мин.

Полученные результаты представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1 – Параметры разделения в зависимости от тестируемых типов капиллярных колонок и органических растворителей

Наименование колонки	Растворитель	Время удерживания, R <sub>f</sub> , мин	Высота эквивалентной теоретической тарелки, см	Коэффициент асимметрии A <sub>s</sub>	Число теоретических тарелок, N
ZB-Wax	Ацетон	-	-	-	-
	Гексан	-	-	-	-
	Толуол	5,674	0,40	1,57	14 889

	Метанол	-	-	-	-
	Этанол	5,648	0,30	1,44	19 937

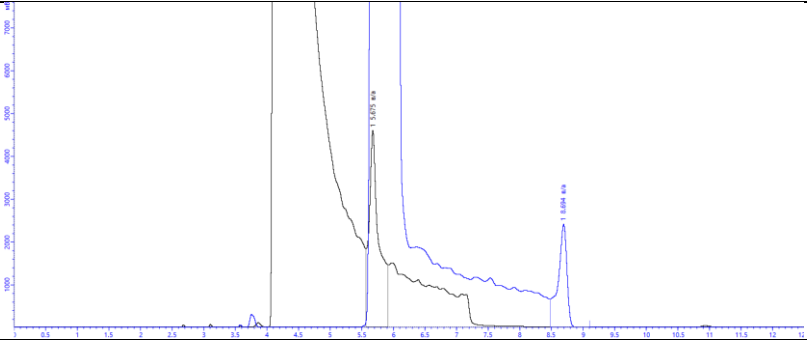
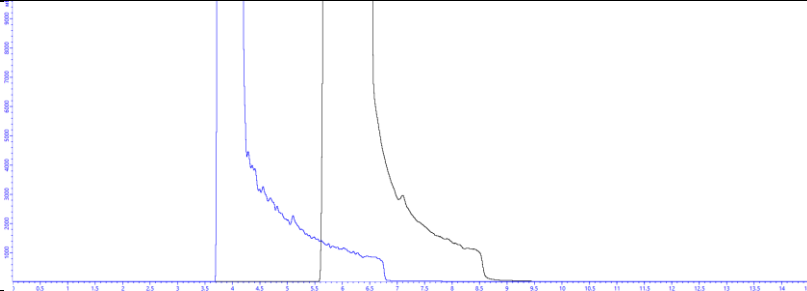
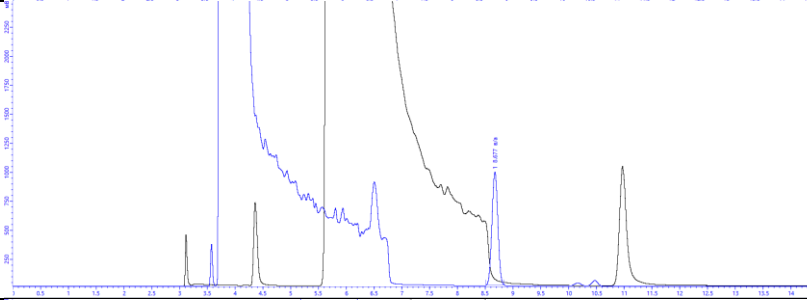
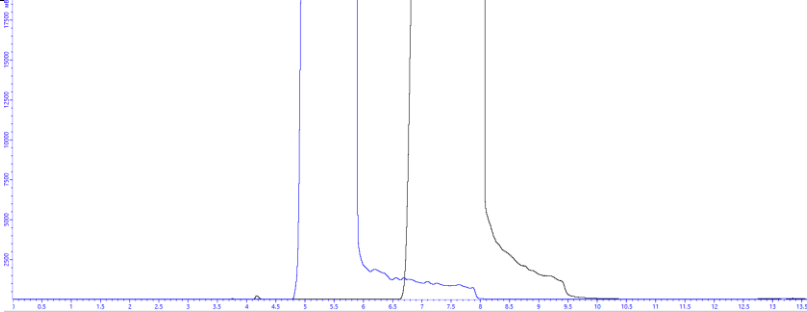
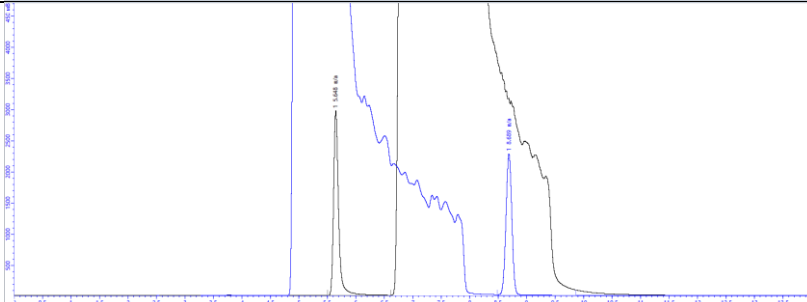
Продолжение таблицы 1

Наименование колонки	Растворитель	Время удерживания, R <sub>f</sub> , мин	Высота эквивалентной теоретической тарелки, см	Коэффициент асимметрии A <sub>s</sub>	Число теоретических тарелок, N
DB-624	Ацетон	-	-	-	-
	Гексан	-	-	-	-
	Толуол	8,683	0,21	1,09	28 985
	Метанол	8,677	0,20	1,01	30 319
	Этанол	8,689	0,18	1,00	32 742

Таблица 2 – Хроматограммы определения ВА в различных органических растворителях с использованием капиллярных колонок DB-624 (синяя) и ZB-Wax (черная)

Хроматограммы	Органический растворитель
	гексан
	толуол
	раствор ВА концентрацией 1000 мг/дм <sup>3</sup> в толуоле
	ацетон

Продолжение таблицы 2

Хроматограммы	Органический растворитель
	раствор ВА концентрацией 1000 мг/дм <sup>3</sup> в ацетоне
	метанол
	раствор ВА концентрацией 1000 мг/дм <sup>3</sup> в метаноле
	этанол
	раствор ВА концентрацией 1000 мг/дм <sup>3</sup> в этаноле

Из таблиц 1–2 следует, что определению ВА в гексане и ацетоне мешает их фон. При использовании метилового спирта затруднительно его определение на капиллярной колонке ZB-Wax, а при использовании толуола и этилового спирта определение ВА становится возможным на двух капиллярных колонках DB-624 и ZB-Wax. Так как толуол

по сравнению с этиловым спиртом является более тяжелым веществом (температура кипения равна 110 °С), то его отдувка с капиллярных колонок затруднительна. Этиловый спирт в данном случае является лучшим растворителем, позволяющим одновременное определение ВА на двух капиллярных колонках. Пики ВА для колонок DB-1701 и DB-5 не были обнаружены.

Как видно из данных таблицы 1, колонки ZB-Wax и DB-624 показали хорошее разрешение пиков ВА. Являясь слабополярным соединением, взаимодействие аналита с неподвижными фазами колонок ZB-Wax и DB-624 существенно различается. Продолжительность удерживания на колонке DB-624 дольше, чем на колонке ZB-Wax. Величины коэффициентов асимметрии  $A_s$  для пика ВА варьировались от 1,01 до 1,57, что свидетельствует о небольшой асимметрии обратной стороны пика (на практике термин обозначают как «хвост»), не мешающий надежному определению пика ВА. Кроме того, данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что процесс хроматографирования обладает высокой эффективностью, которая выражается числом теоретических тарелок  $N$  и высотой эквивалентной теоретической тарелки, значения которых варьировались от 14 889 до 32 742 и от 0,18 до 0,40 см соответственно.

Проведенные эксперименты показали возможность применения для определения ВА таких хроматографических колонок, как ZB-Wax и DB-624. Кроме того, данные колонки позволяют с высокой селективностью, разрешением и чувствительностью определять ряд других соединений, которые могут содержаться в водных и воздушной вытяжках, при анализе изделий из текстильных материалов и полимеров на основе ВА.

Для дальнейшей разработки методики нами выбраны колонки:

1. ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20 М, толщиной 1,0 мкм;
2. 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.

Данные колонки устанавливались параллельно при помощи Y-коннектора, идентификация ВА проводилась по временам удерживания на двух каналах детектора.

#### 2.1.2 Выбор газа-носителя и скорости потока газа-носителя

Газ-носитель должен быть инертным и практически не содержащий примесей, переносящим образец из испарителя через колонку к детектору. Такими свойствами обладают гелий, водород, азот и аргон. Газ должен быть инертным до такой степени, чтобы не происходило никаких химических реакций с какой-либо частью прибора, колонки или растворенного вещества, не должен содержать воду, которая может вступать



в реакцию с некоторыми частями капиллярной колонки, что приводит к потере разрешения и, как правило – образованию асимметричных или «хвостовых» пиков.

Измерение и контроль расхода газа-носителя имеет важное значение как для эффективности колонки, так и для качественного анализа. Скорость потока должна обладать определенными характеристиками. Она должна быть стабильной, воспроизводимой и удобной.

При проведении исследований применялся режим постоянного давления и нами тестировались три давления на входе в капиллярную колонку: 95 кПа, 60 кПа и 45 кПа. Оценочными параметрами выступали высота и ширина хроматографического пика ВА. Эксперимент проводили при следующих параметрах анализа:

- температура первого изотермического участка – 40 °С;
- длительность первого изотермического участка – 7 мин;
- скорость программирования температуры – 5 °С/мин;
- температура второго изотермического участка – 110 °С;
- длительность второго изотермического участка – 0 мин;
- скорость программирования температуры – 50 °С/мин;
- температура третьего изотермического участка – 220 °С;
- длительность третьего изотермического участка – 2 мин;
- температура испарителя – 250 °С;
- температура детектора – 250 °С;
- давление на вход в капиллярную колонку – 95, 60 и 45 кПа;
- сброс газа-носителя – 8 см<sup>3</sup>/мин;
- общее время анализа – 25,2 мин.

Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Оценочные параметры при изменении давления на входе в капиллярную колонку

Давление на входе, кПа	Колонка	Детектор	Высота пика, рА	Ширина пика, min	Время удерживания, min
95	ZB-Wax	ПИД1	6,950	0,138	4,097
	DB-624	ПИД2	1,574	0,248	6,527
60	ZB-Wax	ПИД1	3,718	0,193	6,377
	DB-624	ПИД2	1,098	0,249	9,673
45	ZB-Wax	ПИД1	3,011	0,205	8,317
	DB-624	ПИД2	0,906	0,251	11,893

Как видно из таблицы 3, с понижением расхода газа-носителя наблюдается смещение хроматографического пика ВА в сторону увеличения времени удерживания и

имеется очевидная потеря высоты. Ширина пика у основания также стала шире, что указывает на размывание хроматографической зоны вещества. Хроматограммы представлены на рисунке 1.

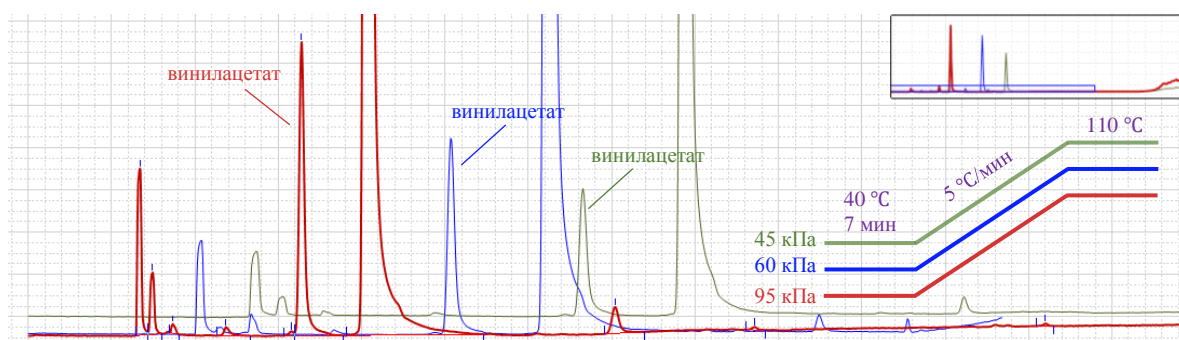


Рисунок 1 – Хроматограммы при изменении давления на входе в капиллярную колонку

Эффективность колонки определяется расширением хроматографического пика при прохождении вещества через колонку, при этом одной из мер количественного описания размывания хроматографических пиков является высота эквивалентной теоретической тарелки, которая представляет собой участок колонки, на которой достигается состояние равновесия между подвижной фазой (газ-носитель) и неподвижной фазой. Расчет высоты эквивалентной теоретической тарелки представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Количественное описание размывания хроматографических пиков

Давление на входе в капиллярную колонку, кПа	Колонка	Детектор	Число теоретических тарелок	Высота эквивалентной теоретической тарелки, см
95	ZB-Wax	ПИД1	14 122	0,42
	DB-624	ПИД2	11 105	0,54
60	ZB-Wax	ПИД1	17 154	0,35
	DB-624	ПИД2	24 777	0,24
45	ZB-Wax	ПИД1	25 911	0,23
	DB-624	ПИД2	36 438	0,16

Основная цель данного этапа исследования – обеспечить по возможности наименьшее значение высоты эквивалентной теоретической тарелки колонки. Помимо этого, необходимо добиться достаточной селективности, которая определяет относительное положение пиков анализируемых веществ на хроматограмме. Так как методика разрабатывается для определения ВА в водных и воздушной средах в изделиях из текстильных материалов и полимеров на его основе, то из-за возможности присутствия на хроматограмме ряда других соединений, расход газа-носителя подбирался таким образом, чтобы уменьшить возможное наложение пиков других веществ с пиком ВА.

Литературные данные и опыт лаборатории свидетельствуют о возможном наложении пика ВА с пиками метилового спирта и этилацетата. Для практического подтверждения данного факта использовались модельные пробы с известной концентрацией ВА с добавкой этилацетата и метилового спирта. Хроматограммы представлены на рисунках 2–4.

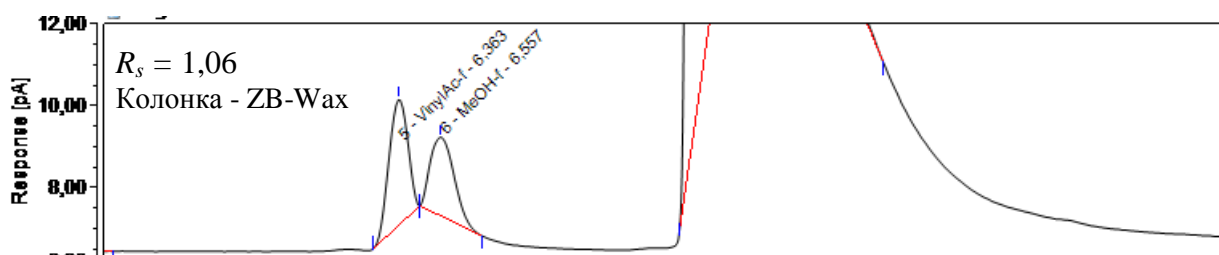


Рисунок 2 – Хроматограмма пика ВА с добавкой метилового спирта при давлении на входе в капиллярную колонку 60 кПа

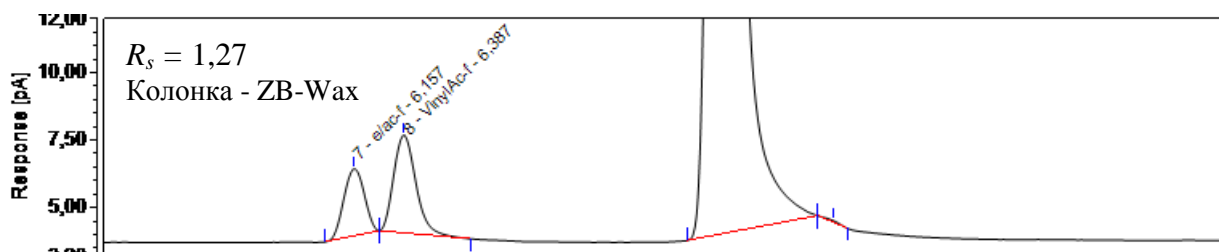


Рисунок 3 – Хроматограмма пика ВА с добавкой этилацетата при давлении на входе в капиллярную колонку 60 кПа

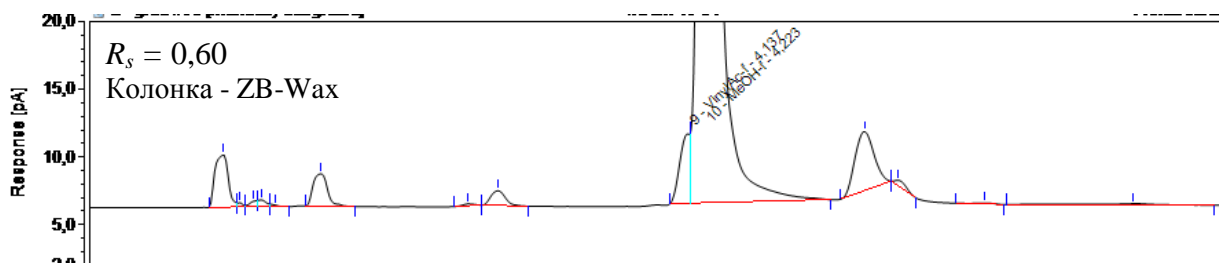


Рисунок 4 – Хроматограмма пика ВА с добавкой метанола при давлении на входе в капиллярную колонку 95 кПа

Как видно из рисунков 2–4, при давлении 95 кПа на полярной капиллярной колонке ZB-Wax наблюдалось перекрытие пиков ВА с метиловым спиртом и этилацетатом. Коэффициент разделения равен 0,60, что свидетельствует о частичном разделении. При давлении 60 кПа коэффициенты разделения равны 1,07 и 1,27, следовательно, пики разделяются хорошо и этого достаточно для количественного определения. На колонке DB-624 такой картины не наблюдается, коэффициенты разделения равны 18,99, 25,71 и 6,84. Происходит полное разделение хроматографических пиков (рисунок 5). Поэтому капиллярная колонка DB-624 будет являться основной капиллярной колонкой при определении массовой концентрации ВА в водных и воздушной средах в изделиях из

текстильных материалов и полимеров на его основе, а капиллярная колонка ZB-Wax – подтверждающей, за счет чего увеличится точность анализа.

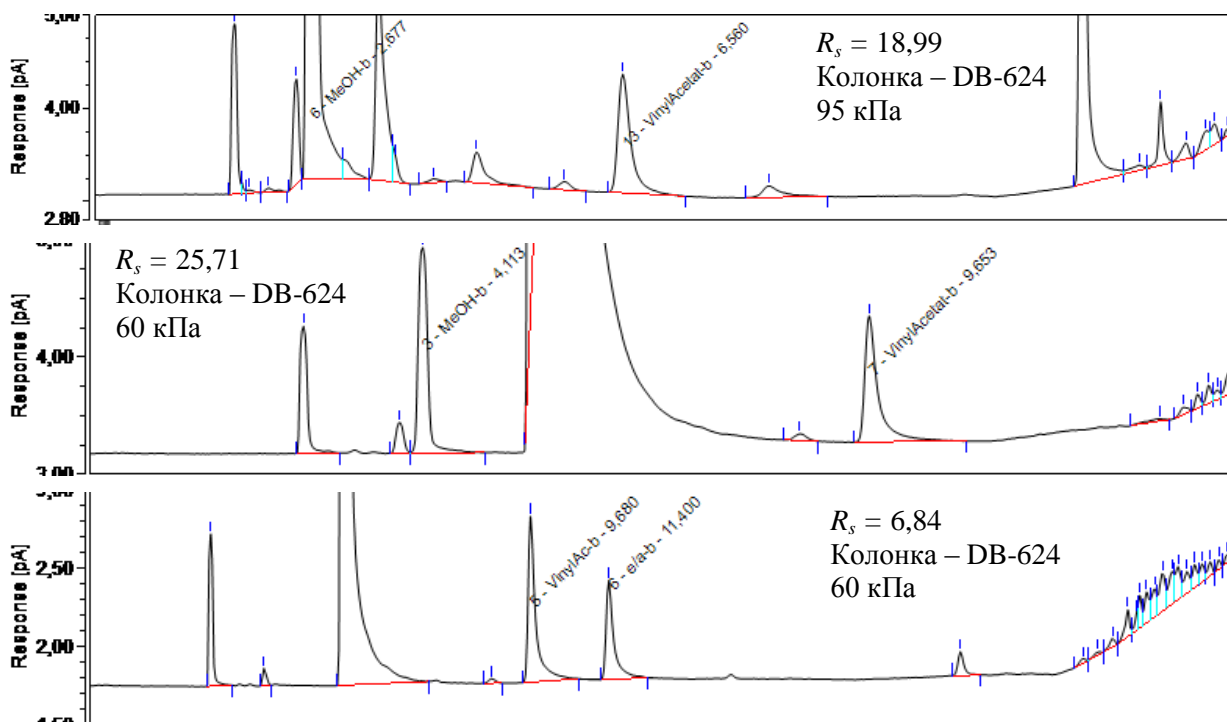


Рисунок 5 – Хроматограммы пика ВА с добавкой этилацетата и метилового спирта при давлении на входе в капиллярную колонку 60 кПа и 95 кПа

При давлении 45 кПа время анализа увеличивается за счет смещения хроматографического пика ВА в сторону увеличения времени удерживания, также наблюдается большее размытие пиков, то есть ухудшение эффективности, по сравнению с давлениями 60 и 95 кПа, хотя значение высоты эквивалентной теоретической тарелки наименьшее. При давлении 95 кПа время анализа может быть сокращено за счет смещение хроматографических пиков в сторону уменьшения времени удерживания, но на капиллярной колонке ZB-Wax становится невозможно определить ВА за счет перекрытия пика этилацетатом и метиловым спиртом, и эффективность колонки при данных условиях хуже, чем при 60 кПа.

Для дальнейшей разработки методики определения ВА нами выбрано давление 60 кПа. Такой выбор был обоснован тем, что при данном давлении скорость потока газ-носителя является оптимальной. Достигается хорошая эффективность и селективность при совместном определении ВА с другими веществами на двух капиллярных колонках.

### 2.1.3 Оптимизация температурной программы колонок

Известно, что температура сильно влияет на эффективность и селективность хроматографического разделения, и является чрезвычайно важным фактором, используемым в газовой хроматографии.

Как правило, разрешение можно улучшить, понизив температуру. Поэтому в ходе разработки методики в качестве начальной температуры колонки нами тестировались следующие температуры: 35 °С, 40 °С и 45 °С. Использовались модельные пробы с известной концентрацией ВА с добавкой этилацетата. Оценочными параметрами выступали ширина хроматографического пика и коэффициент разделения. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Оптимизация температурной программы колонок

Начальная температура колонки, °С	Колонка	Время удерживания, min	Ширина пика, min	Коэффициент разделения $R_s$	Коэффициент селективности $\alpha$
35	ZB-Wax	7,117	0,42	1,44	1,07
	DB-624	10,623	1,29	7,23	1,41
40	ZB-Wax	6,387	0,35	1,27	1,06
	DB-624	9,680	1,25	6,84	1,24
45	ZB-Wax	5,737	0,28	1,11	1,06
	DB-624	8,793	1,12	6,45	1,25

Как следует из таблицы 5, с уменьшением начальной температуры ширина хроматографического пика увеличивается, что приводит к потере разрешения и, как правило, обуславливает образованию асимметричных или «хвостовых» пиков. С увеличением температуры время удерживания смещается в меньшую область, а коэффициенты разделения уменьшаются от 1,44 до 1,11 для ZB-Wax и от 7,23 до 6,45 для DB-624, одновременно наблюдается хорошее разделение двух компонентов ( $R_s > 1$ ).

Проведенное исследование показало возможность применения для определения ВА любой из рассмотренных выше начальных температур. Для дальнейшей разработки методики использовались температуры 40 °С и 45 °С, данные температуры не настолько высоки, чтобы ухудшить разделение, и не настолько низки, чтобы вызвать длительное время анализа.

Различия во временах удерживания различных органических соединений при изотермических условиях могут быть весьма значительны. При этом ширина пика быстро увеличивается при сохранение изотермических условий и подходит только для ограниченного числа анализов. Для большинства анализов требуется использование температурного программирования с контролируемой скоростью во время работы. Это позволяет проводить более быстрый анализ веществ с различными временами удерживания, а уширение пиков с увеличением времени удерживания очень незначительно.

Для дальнейшей разработки методики нами выбрано следующее температурное программирование:

1 вариант	2 вариант
- температура первого изотермического участка – 40 °С;	- температура первого изотермического участка – 45 °С;
- длительность первого изотермического участка – 7 мин;	- длительность первого изотермического участка – 7 мин;
- скорость программирования температуры – 5 °С/мин;	- скорость программирования температуры – 5 °С/мин;
- температура второго изотермического участка – 110 °С;	- температура второго изотермического участка – 135 °С;
- длительность второго изотермического участка – 0 мин;	- длительность второго изотермического участка – 0 мин;
- скорость программирования температуры – 50 °С/мин;	- скорость программирования температуры – 20 °С/мин;
- температура третьего изотермического участка – 220 °С;	- температура третьего изотермического участка – 220 °С;
- длительность третьего изотермического участка – 2 мин;	- длительность третьего изотермического участка – 7 мин;

#### 2.1.4 Метод ввода пробы

Введения пробы в установку газового хроматографа является первым этапом хроматографического разделения. От этого зависит эффективность процедуры разделения, воспроизводимость результатов, а также точность и прецизионность качественного и количественного анализа. Проба может быть введена в систему вручную или с помощью системы автоматического ввода проб.

Существует много различных методов ввода пробы: ввод с делением потока, без деления, прямой ввод, ввод пробы в колонку и ввод пробы с программированием температуры испарителя. Из них наиболее часто используемыми являются ввод пробы с делением и без деления потока.

Метод с делением потока (Split injection) – самый популярный и универсальный метод капиллярного газохроматографического анализа. Такой ввод пробы может применяться ко многим типам анализа, и, хотя она может быть менее чувствительной, разрешение хроматограммы не меняется. Метод без деления потока (Splitless Injection) – это аналитический метод, который подходит для соединений с относительно высокой температурой кипения и низкой концентрацией аналита.

В ходе разработки методики ввод пробы осуществлялся в режиме «без деления» и «с делением» потока с различным коэффициентом разделения, который указывает на «соотношение между скоростью потока колонки и скоростью разделения потока» и приблизительный коэффициент ветвления вводимой пробы. Оценочными параметрами выступали высота и площадь хроматографического пика (таблица 6).

Таблица 6 – Параметры аналитического сигнала при использовании режимов ввода «с делением» и «без деления» потока

Режим ввода пробы	Колонка	Детектор	Высота пика, рА	Площадь пика, рА·мин
Без деления	ZB-Wax	ПИД1	1,654	0,3385
	DB-624	ПИД2	4,060	0,7243
Сброс газа-носителя 8 см <sup>3</sup> /мин	ZB-Wax	ПИД1	1,014	0,2032
	DB-624	ПИД2	3,492	0,4416
Сброс газа-носителя 15 см <sup>3</sup> /мин	ZB-Wax	ПИД1	0,743	0,1504
	DB-624	ПИД2	3,082	0,3710
Сброс газа-носителя 20 см <sup>3</sup> /мин	ZB-Wax	ПИД1	0,588	0,1211
	DB-624	ПИД2	2,708	0,3053
Сброс газа-носителя 30 см <sup>3</sup> /мин	ZB-Wax	ПИД1	0,378	0,0823
	DB-624	ПИД2	2,113	0,2241

Как видно из таблицы 6, при увеличении коэффициента разделения, скорость вводимого образца в колонку снижается, соответственно уменьшается чувствительность, что подтверждается понижением значения высоты и площади хроматографического пика. При использовании режима «без деления» введенная проба мгновенно испаряется и потоком газа-носителя переносится в колонку, т.е. вся введенная проба попадает в капиллярную колонку, в результате чего чувствительность выше, чем при использовании делителя. При вводе не происходило размывание пробы, что свойственно для режима ввода без деления потока.

Нами предлагается проводить хроматографический анализ с использованием режима ввода пробы «без деления» и с делением потока со сбросом газа-носителя 8 см<sup>3</sup>/мин. Размывание зон незначительно и не вызывает никаких осложнений. Анализ проходит без потерь чувствительности.

### 3 Оптимизация параметров парофазного и термодесорбционного анализа

Исследование связей между величинами – одна из основных задач анализа данных.

Подбор параметров для проведения анализа является важной стадией при разработке методики измерений, поскольку является одним из этапов при планировании эксперимента. Количественный анализ исследуемых аналитов будет точным и воспроизводимым при правильно подобранных условиях.

Основная цель планирования эксперимента – достижение максимальной точности измерений при минимальном количестве проведенных опытов и сохранении статистической достоверности результатов. Статистика позволяет компактно описать данные, понять их структуру, провести классификацию, увидеть закономерности в потоке случайных результатов эксперимента.

Методология поверхности отклика (Response surface methodology (далее – RSM)), как инструмент проектирования экспериментов, является широко практикуемым подходом при разработке и оптимизации. Этот метод требует минимальных экспериментов и времени, что доказывает его высокую эффективность и рентабельность.

Как известно, существует связь между переменными, на которую накладывается воздействие случайных факторов. Задача оптимизации заключается в минимизации неблагоприятных и нежелательных результатов или максимизации желаемых результатов.

RSM представляет собой набор статистических и математических методов, которые полезны для моделирования и анализа проблем, где на ход анализа влияют различные переменные, проще говоря RSM указывает какие входные данные влияют на отклик.

В рамках этого исследования наша цель – подобрать оптимальные условия парофазного и термодесорбционного анализа с использованием инструментов оптимизации. Central Composite Design (далее – CCD) и Box-Behnken Design (далее – BBD) являются двумя наиболее распространенными планами, обычно используемыми при моделировании поверхности отклика.

В ходе выполнения исследований использовали программное обеспечение Design Expert v. 11. Метод написания обзора был осуществлен путем поисков источников, в частности области исследований по оптимизации подбора параметров физико-химических методов анализа. Результаты обзора свидетельствуют о том, что в настоящее время метод оптимизации с помощью RSM широко используется и эффективен, в сокращении количества испытаний, времени и затрат, связанных с разработкой методик измерения.



Design Expert – это программное обеспечение, представляющее собой статистический метод, разработанный компанией State Ease. Помимо оптимизации, программное обеспечение также может интерпретировать факторы в эксперименте, обеспечивает более эффективную обработку данных, прогнозирует результаты и сравнивает с фактическими, сгенерированными после эксперимента.

Трехуровневый план Бокса – Бенкена – метод, применяемый для оптимизации с использованием трех независимых переменных. Отличие BBD от CCD, в эффективности и практичности, поскольку данный метод позволяет сократить количество экспериментов при многофакторном анализе, при этом прогнозирование остается оптимальным [1]. BBD может адаптироваться к полноквадратичной модели поверхности отклика. Вид дизайна представляет собой комбинацию точек, расположенных по краям куба и в центре (рисунок 6). Трехуровневый план следует учитывать в экспериментах с более чем двумя факторами и когда ожидается, что оптимум, находится в середине диапазона факторов.

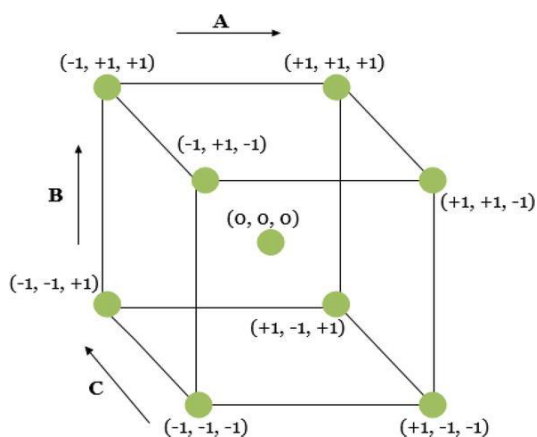


Рисунок 6 – Схема трехуровневого плана Бокса – Бенкена

Планирование эксперимента в соответствии с планом Бокса – Бенкена:

1) предварительный этап: выбор независимых аргументов (факторов) и определение границ уровней переменных; определение количества экспериментов; проведение экспериментов и получение зависимых функций (откликов); выбор модели и проверка ее значимости;

2) этап анализа: проведение расчет операция при помощи ANOVA, определение коэффициентов регрессии; проведение статистического анализа полученной модели; использование 2-D и 3-D контурных графиков для визуализации влияния факторов на отклик.

### 3.1 Оптимизация парофазного анализа

Для оптимизации параметров парофазного анализа в качестве независимых переменных были выбраны температура термостатирования (A), время встряхивания (B) и

сила встряхивания (С). Зависимой переменной (откликом) являлась площадь пика ВА, рА□мин.

Кодирование параметров, принятых для реализации плана, происходит от центрального значения (0) на равные интервалы в большую (+1) и меньшую (-1) сторону (таблица 7).

Таблица 7 – Кодификатор факторов парофазного анализа

Фактор	Low (-1)	High (+1)
А:Температура термостатирования, °С	40	90
В:Время встряхивания, мин	5	50
С:Сила встряхивания	нет	сильное

При выборе диапазона значений факторов исходили из того, что площадь пика, полученная при анализе аликвоты паровой фазы, прямо пропорциональна концентрации аналита в свободном пространстве. Необходимо достичь достаточной концентрации аналита в свободном пространстве при равновесии. Поэтому увеличивая площадь пика, связанную с данной концентрацией образца, мы сможем определять меньшие концентрации.

Другими словами, мы можем изменить чувствительность системы, манипулируя параметрами парофазного анализа. Изменяя температуру, можно влиять на содержание аналита. Чем выше температура, тем выше парофазная чувствительность. Давление паров увеличивается с температурой, поэтому значение коэффициента разделения будет уменьшаться, и большее количество будет переходить в фазу свободного пространства.

Время термостатирования устанавливалось таким образом, чтобы обеспечить необходимое время уравнивания. При использовании встряхивания этот процесс можно ускорить.

Матрица эксперимента состояла из 17 испытания и включала 5 центральных точек для точности прогнозируемой модели. Величина аналитического сигнала (рА□мин) по результатам экспериментальных данных представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Матрица RSM BBD Design и результаты испытаний

Run	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
	А:температура термостатирования	В:время встряхивания	С:сила встряхивания	площадь пика
	°С	мин		рА□мин
1	65	27,5	среднее	0,195
2	65	27,5	среднее	0,1939
3	90	5	среднее	0,1439
4	65	27,5	среднее	0,1817
5	65	27,5	среднее	0,1858

6	40	5	среднее	0,051
7	65	5	нет	0,0755
8	90	27,5	нет	0,2698

Продолжение таблицы 8

Run	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
	А: температура термостатирования	В: время встряхивания	С: сила встряхивания	площадь пика
	°С	мин		рА □ мин
9	40	27,5	нет	0,0683
10	40	50	среднее	0,0797
11	65	27,5	среднее	0,2147
12	90	27,5	сильное	0,3594
13	65	50	нет	0,1666
14	90	50	среднее	0,2321
15	65	50	сильное	0,2318
16	40	27,5	сильное	0,0747
17	65	5	сильное	0,0989

Проверка однородности дисперсии и воспроизводимости результатов, статистической значимости коэффициентов модели, а также проверка модели на адекватность являются первичными задачами при проведении глубокого статистического анализа. Сводная статистика данных отклика представлена в таблице 9.

Таблица 9 – Сводная статистика данных отклика

Отклик	Вид	Min., мВ·с	Max., мВ·с	Среднее, мВ·с	Стандартное отклонение	Отношение Max/Min	Вид модели
площадь пика	полиномиальный	0,05100	0,3594	0,1660	0,0841	7,05	Квадратичная
Стандартное отклонение, мВ·с						0,0365	
Среднее, мВ·с						0,1660	
Коэффициент вариации (C.V.), %						22,0	
R <sup>2</sup>						0,9175	

Коэффициент вариации показывает разброс данных в выборке по отношению к среднему значению совокупности. Таким образом, исследуемая выборка является вариабильной по отношению к среднему.

Корреляционная связь между зависимыми и независимыми переменными наглядно отображена на рисунке 7.

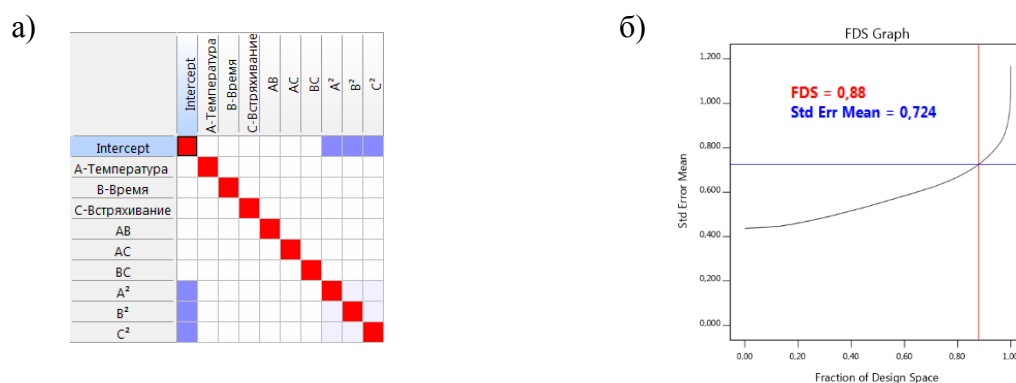


Рисунок 7 – (а) Корреляционная матрица прогнозируемой модели;  
(б) График статистики доли проектного пространства

Значения, близкие к -1, показывают сильную отрицательную корреляцию, а значения, близкие к +1, показывают сильную положительную корреляцию.

Коэффициенты корреляции, по отношению к отклику, для переменных А, В и С составляют 0,769, 0,358 и 0,194 соответственно. Следовательно, температура термостатирования является коррелирующим параметром. Наглядно на графике ячейка выделяется бледно-розовым цветом.

График статистики доли проектного пространства (далее – FDS) показывает какой процент из всего диапазона результатов, будет проходить с минимальной ошибкой. В нашем случае, около 88 % результатов пригодны для анализа с ошибкой 0,724.

Таким образом, данную модель можно использовать для дальнейшего статистического анализа.

На основании полученных экспериментальных данных, программным обеспечением были подобраны 2 типа моделей: квадратичная и линейная. Для дальнейшего анализа нами была выбрана квадратичная модель.

Статистическая валидация была выполнена с использованием одностороннего дисперсионного анализа ANOVA с уровнем достоверности 95 % по критерию Фишера (таблица 10).

Таблица 10 – Значения коэффициента регрессии для настоящей модели эксперимента

Фактор	F	p		VIF
Model	8,65	0,0048	значима	
А-Температура	50,12	0,0002		1,0000
В-Время	10,88	0,0131		1,0000
С-Встряхивание	3,19	0,1172		1,0000
АВ	0,6631	0,4423		1,0000
АС	1,30	0,2923		1,0000
ВС	0,3273	0,5852		1,0000
А <sup>2</sup>	0,2470	0,6345		1,01
В <sup>2</sup>	10,87	0,0132		1,01
С <sup>2</sup>	0,1860	0,6793		1,01

Оценка адекватности модели характеризуется величинами отклонения между экспериментальными результатами и значениями, рассчитанными по уравнению регрессии.

Уровень значимости  $p < 0,05$  указывает значимость. В этом случае переменные  $A$ ,  $B$ ,  $B^2$  являются значимыми факторами.

Фактор инфляции дисперсии (далее – VIF) – мера мультиколлинеарности. Он позволяет оценить увеличение дисперсии заданного коэффициента регрессии, происходящее из-за высокой корреляции данных. Когда коэффициенты ортогональны – VIF равны 1, чем выше VIF, тем сильнее корреляция факторов настоящей модели.

В данном случае критерий  $F = 8,65$ , уровень значимости ( $p = 0,048$ ) меньше критического  $0,050$ . Следовательно, модель статистически значима в целом, т. е. результаты исследования не случайны и могут быть признаны достоверными.

Уравнение регрессии, в виде закодированных факторов, является аналитической формой функции отклика и может быть использовано для прогнозирования взаимосвязи независимых и зависимой переменных.

$$\text{Площадь тика} = 0,1942 + 0,0914 \cdot A + 0,0426 \cdot B + 0,0231 \cdot C + 0,0149 \cdot AB + 0,0208 \cdot AC + 0,0105 \cdot BC - 0,0088 \cdot A^2 - 0,0587 \cdot B^2 + 0,0077 \cdot C^2,$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – линейные коэффициенты регрессии;

$A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$  – квадраты факторов;

$AB$ ,  $BC$ ,  $CA$  – коэффициенты, характеризующие парное взаимодействие факторов.

Положительные члены в уравнениях обозначают благоприятное влияние на отклик, тогда как отрицательные члены обозначают обратную связь между независимыми и зависимыми переменными.

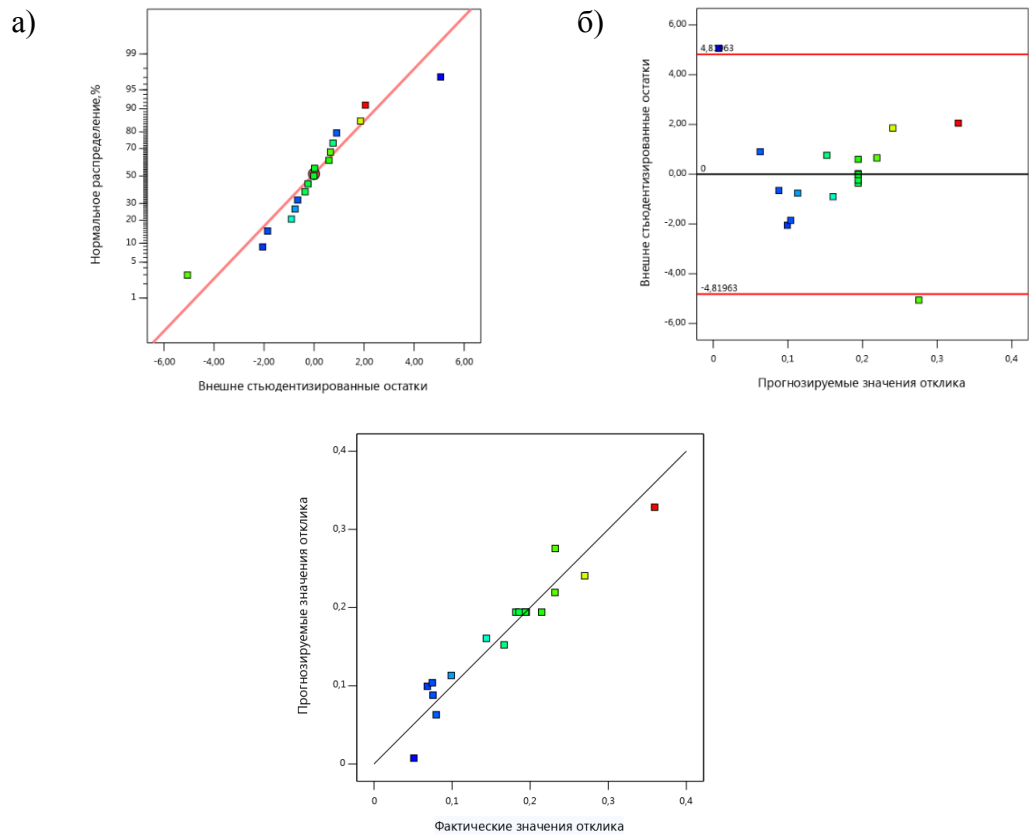
Анализ остатков позволяет производить анализ разности между фактическими значениями и значениями, полученными по определенной формуле. Это – необходимая часть анализа, в котором требуется доказать, что остатки симметричны и нормально распределены.

Диагностика линейных регрессионных моделей представлена в виде графиков статистической связи переменных (рисунок 8).

(а) Если остатки следуют нормальному распределению, они должны стремиться к прямолинейной зависимости;

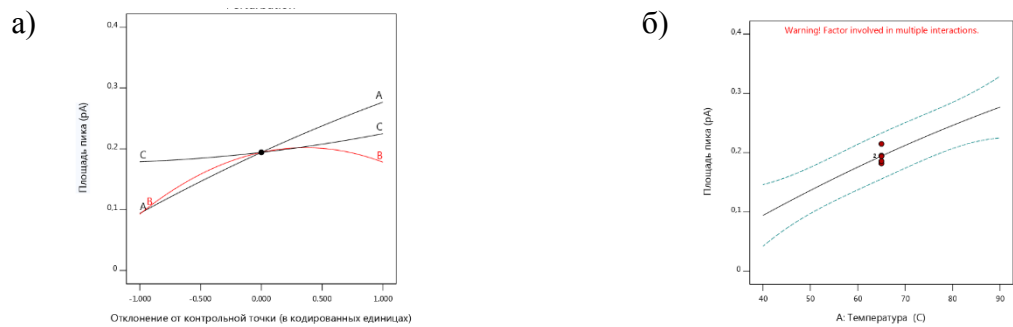
(б) График наглядно демонстрирует дисперсию остатков в сравнении с прогнозируемыми значениями модели.

(в) График иллюстрирует точность модели и корреляцию между прогнозируемыми и фактическими переменными.



в)  
 Рисунок 8 – а) График зависимости распределения остатков;  
 б) График зависимости остатков от возрастающих прогнозируемых значений отклика;  
 в) График зависимости прогнозируемых значений отклика от фактических

Графики модели, которые могут быть использованы для анализа влияния факторов на отклик, показаны на рисунках 9–11 соответственно.



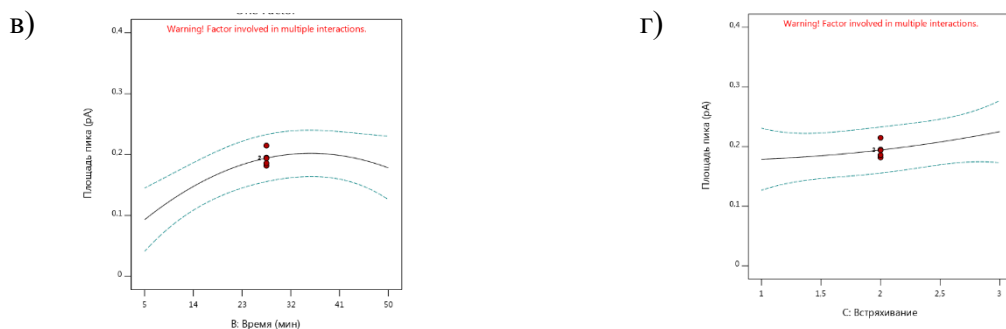


Рисунок 9 – График влияния факторов на отклик (совместный) (а); График влияния температуры термостатирования (б), времени термостатирования (в) и силы встряхивания (г) на площадь хроматографического пика

Для визуального представления влияния параметров на отклик можно использовать 2D- и 3D-графики поверхности отклика. Графики поверхности отклика полезны для изучения основных эффектов независимых переменных (факторов) и дают наглядное представление о их взаимодействии.

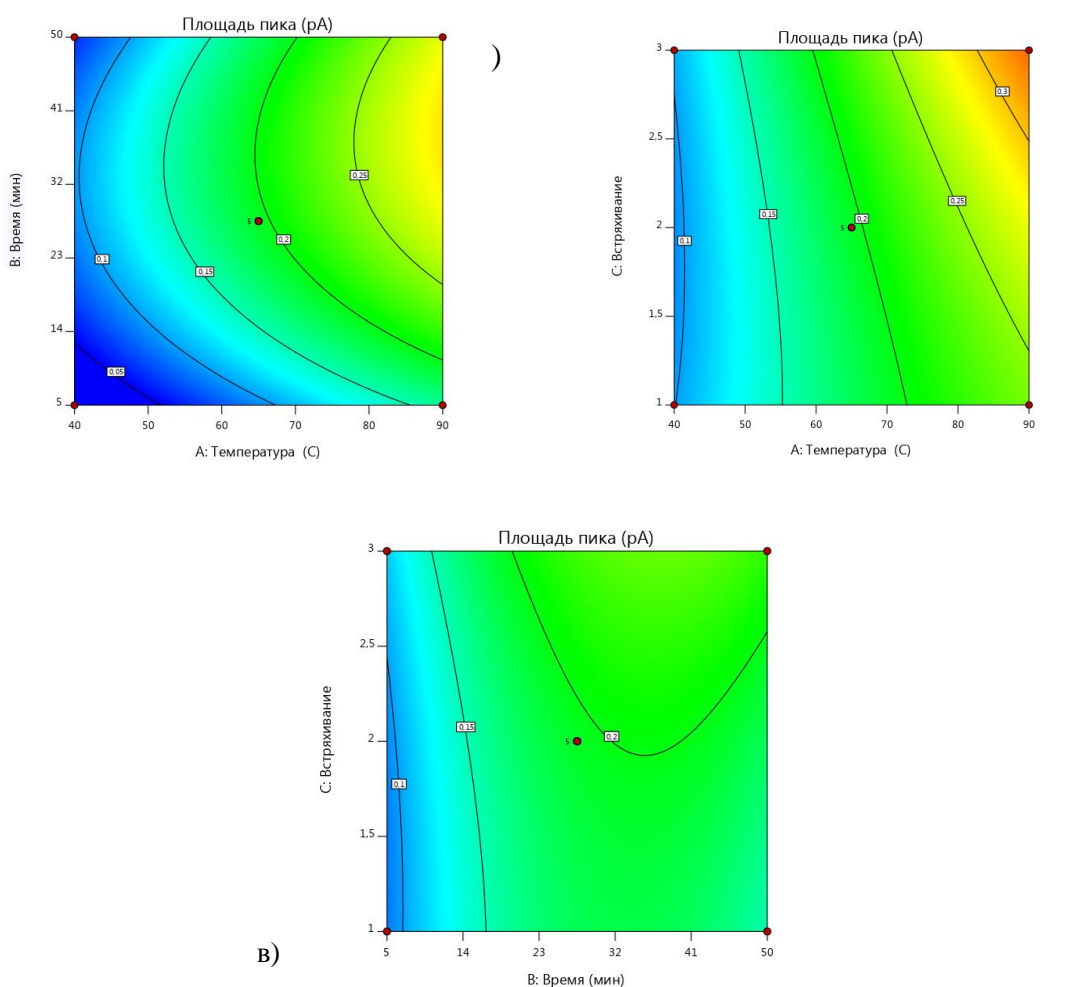


Рисунок 10 – Топографические карты поверхности (влияние: (а) температуры и времени термостатирования, (б) температуры термостатирования и силы встряхивания, (в) времени термостатирования и силы встряхивания на площадь)

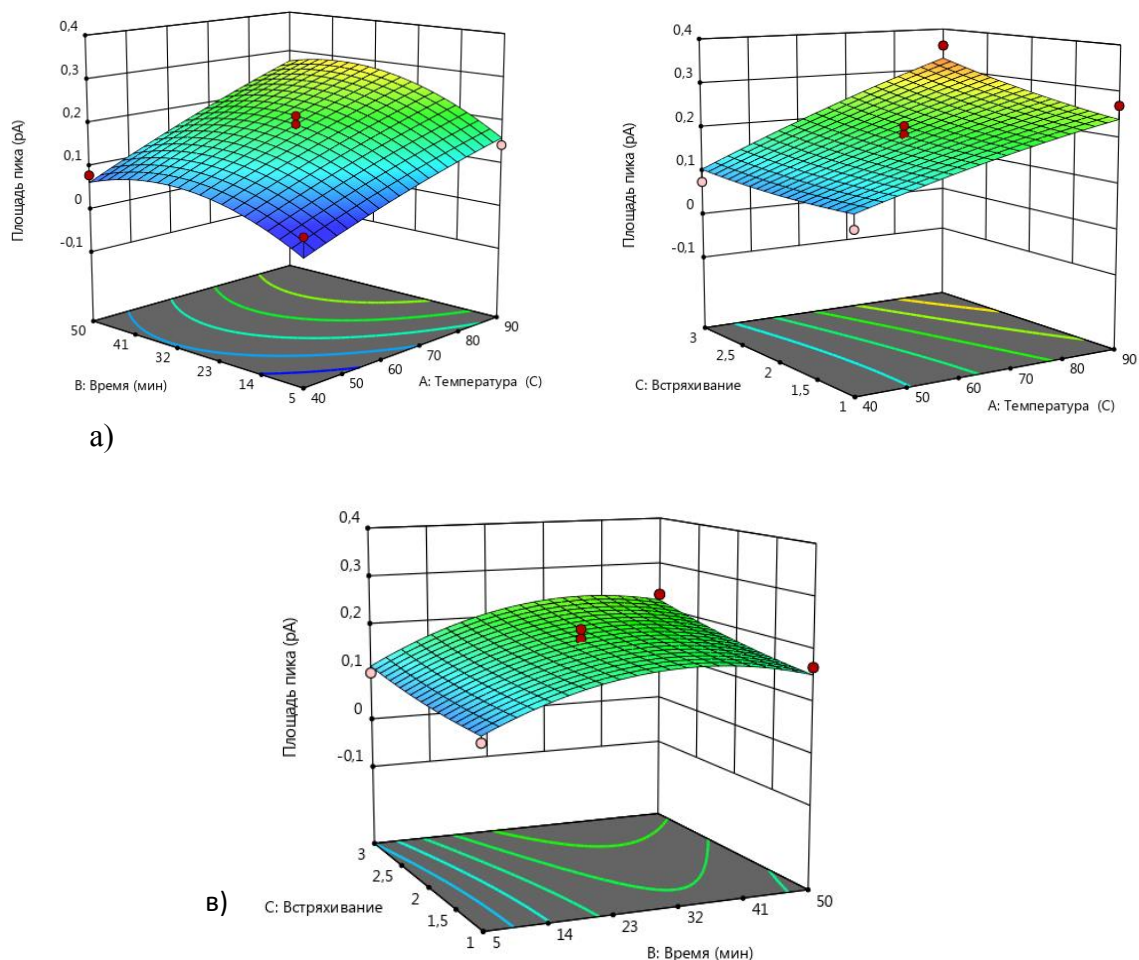


Рисунок 11 – Трехмерный график поверхности отклика (влияние: (а) температуры и времени термостатирования, (б) температуры термостатирования и силы встряхивания, (в) времени термостатирования и силы встряхивания на площадь)

Как видно, увеличение переменной А ведет к увеличению величины отклика. Вариация переменных В и С дает экстремумы величины аналитического сигнала в середине диапазона.

Следовательно, наша цель – вариация эффектов, для получения оптимальных параметров парофазного анализа (таблица 11).

Таблица 11 – Установление направлений критериев оптимизации

Фактор	Цель	Lower Limit	Upper Limit
А:Температура	максимизировать	40	80
В:Время	стремиться → 20	10	40
С:Встряхивание	стремиться → 2	1	3
Площадь пика	стремиться → 0,3594	0,051	0,3594

Программное обеспечение Design Expert спрогнозировало 5 возможных решений, представленных на рисунке 12.

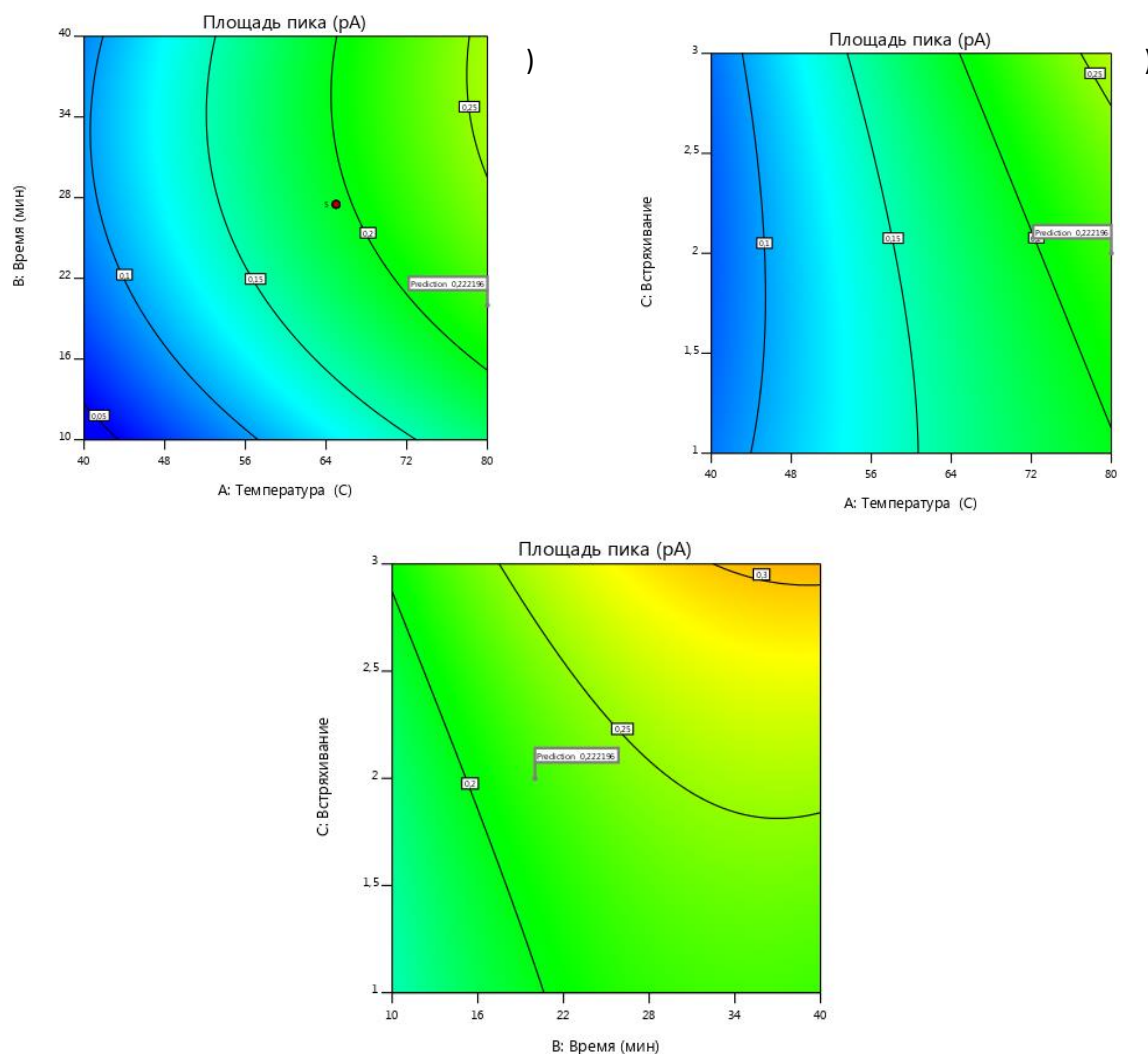


## Solutions

5 Solutions found

	Number	Температура	Время	Встряхивание	Площадь пика	Desirability	
	<b>1</b>	<b>80,000</b>	<b>20,000</b>	<b>2,000</b>	<b>0,222</b>	<b>0,863</b>	<b>Selected</b>
	2	79,620	20,000	2,000	0,221	0,860	
	3	79,281	20,000	2,000	0,220	0,856	
	4	78,984	20,000	2,000	0,219	0,854	
	5	80,000	22,101	2,000	0,230	0,849	

Рисунок 12 – Поиск решений по плану оптимизации



б

Рисунок 13 – Топографические карты представления прогнозируемой величины отклика по подобранным оптимальным условиям

Прогнозируемая величина отклика показана на рисунке 13 в зоне максимальной температуры. Параметры времени термостатирования В и встряхивания С наглядно демонстрируют корреляцию с фактором А.

Решения, прогнозируемые программой, предполагают оптимальные параметры: температура термостатирования 80 °С, времени термостатирования 20 минут при средней силе встряхивания.

### 3.2 Оптимизация термодесорбционного анализа

В качестве независимых переменных были выбраны время десорбции (А), температура десорбции (В) и скорость нагрева ловушки (С). Зависимой переменной (откликом) являлась площадь пика ВА, мВ·с. Кодирование параметров в зависимости от нижнего и верхнего пределов уровней представлено в таблице 12.

Таблица 12 – Кодификатор факторов термодесорбционного анализа

Фактор	Low (-1)	High (+1)
Время десорбции, мин	6	10
Температура десорбции, °С	250	300
Скорость нагрева, °С/мин	500	2000

При выборе диапазона значений факторов исходили из рекомендаций источников по работе с оборудованием, серии стандартов ISO 16000 и опыта лаборатории при проведении термодесорбционного анализа. Время десорбции устанавливают таким образом, чтобы обеспечить максимально полное извлечение анализируемого компонента с сорбента.

Температура десорбции должна быть достаточно высокой для полного извлечения ВА. Температура десорбции ограничена температурой сорбента, с целью недопущения его деструкции с выделением различных примесей. В случае отбора проб на сорбционные трубки, заполненные комбинированным сорбентом на основе Tenax GR/Carborpack В/Carbosive III (раздел 5), необходимо подобрать температуру десорбции по сорбенту с минимальной рабочей температурой.

Скорость нагрева ловушки влияет на то, как быстро в ходе анализа вещества переходят в газохроматографическую колонку. Скорость нагрева обеспечивает быструю десорбцию компонентов с сорбента ловушки (в случае двухстадийной термодесорбции). Быстрый нагрев используют при анализе высоколетучих органических соединений. Анализ термолabileльных компонентов происходит при установке медленной скорости нагрева.

Матрица эксперимента состояла из 17 испытаний. Величина аналитического сигнала (мВ·с) по результатам экспериментальных данных представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Матрица RSM BBD Design и результаты испытаний

Run	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
	А: время десорбции мин	В: температура десорбции °С	С: скорость нагрева °С/мин	площадь пика мВ·с
1	8	275	1500	3163,16
2	8	275	1500	3202,85

3	6	250	1500	3002,13
---	---	-----	------	---------

Продолжение таблицы 13

Run	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
	А: время десорбции	В: температура десорбции	С: скорость нагрева	площадь пика
	мин	°С	°С/мин	мВ·с
4	8	275	1500	3229,06
5	10	275	2000	3012,86
6	10	275	500	4357,77
7	10	250	1500	3065,68
8	6	275	2000	2901,62
9	8	300	2000	2929,7
10	8	250	500	4334,89
11	8	275	1500	3100,14
12	6	275	500	4317,47
13	8	300	500	4334,18
14	8	275	1500	3055,94
15	6	300	1500	2976,16
16	8	250	2000	2888,66
17	10	300	1500	3133,78

Исследуемая выборка данных отклика является корректной, так как при первичной проверке на наличие простых ошибок, явных выбросов обнаружено не было (таблица 14).

Таблица 14 – Результаты описательной статистики количественных данных отклика

Отклик	Вид	Min., мВ·с	Max., мВ·с	Среднее, мВ·с	Стандартное отклонение	Отношение Max/Min	Вид модели
площадь пика	полиномиальный	2888,7	4357,8	3353,3	570,2	1,5	Квадратичная
Стандартное отклонение, мВ·с						55,84	
Среднее, мВ·с						3353,30	
Коэффициент вариации (C.V.), %						1,67	
R <sup>2</sup>						0,9958	

Коэффициент вариации показывает разброс данных в выборке по отношению к среднему значению совокупности. Таким образом исследуемая выборка является однородной.

Корреляционная связь между зависимыми и независимыми переменными наглядно отображена на рисунке 14.

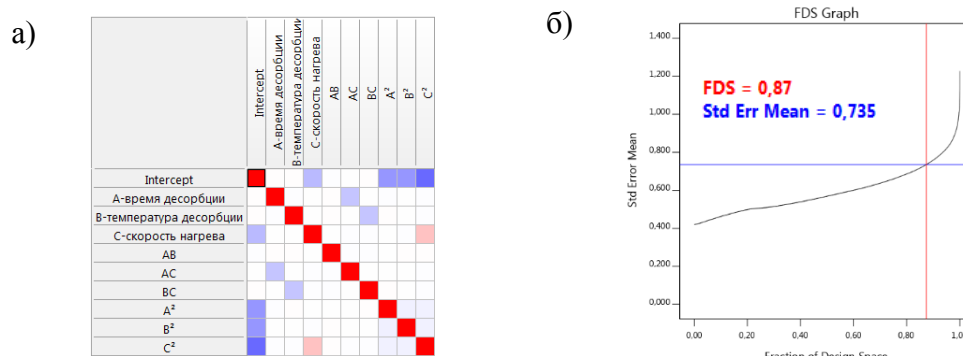


Рисунок 14 – (а) Корреляционная матрица прогнозируемой модели; (б) График статистики доли проектного пространства

Коэффициенты корреляции по отношению к отклику для факторов А, В и С составляют 0,058, 0,013 и -0,958 соответственно. Следовательно, скорость нагрева ловушки является коррелирующим параметром. Наглядно на графике ячейка выделяется голубоватым цветом.

FDS показывает какой процент из всего проектного пространства, будет проходить с минимальной ошибкой. В прогнозируемой модели около 87 % результатов пригодны для анализа с ошибкой 0,735.

Исходя из вышесказанного, данную модель можно использовать для статистического анализа.

На основании полученных экспериментальных данных, программным обеспечением была предложена квадратичная модель для анализа фактического рассеяния наблюдений.

Результаты одностороннего дисперсионного анализа ANOVA с уровнем достоверности 95 % по критерию Фишера приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Значения коэффициента регрессии для настоящей модели эксперимента

Фактор	F	p		VIF
Model	184,60	< 0.0001	значима	
А-время десорбции	4,58	0,0697		1,05
В-температура десорбции	0,1822	0,6823		1,05
С-скорость нагрева	1262,22	< 0.0001		1,06
АВ	0,7093	0,4275		1,0000
АС	0,5174	0,4952		1,05
ВС	0,1343	0,7248		1,05
A <sup>2</sup>	2,17	0,1840		1,01
B <sup>2</sup>	5,83	0,0465		1,01
C <sup>2</sup>	117,50	< 0.0001		1,05

В этом случае переменные С, В<sup>2</sup>, С<sup>2</sup> являются значимыми. Если уровень значимости  $p > 0,05$ , то считается, что значимые отличия от нормальности не обнаружены.

В данном случае критерий  $F = 184,6$ , уровень значимости ( $p < 0,0001$ ) существенно меньше критического  $0,050$  и фактор инфляции дисперсии VIF равен 1. Следовательно, модель статистически значима в целом, т. е. модель адекватна.

Уравнение регрессии, в виде закодированных факторов:

$$\text{Площадь тика} = 3346,11 + 43,33 \cdot A + 8,65 \cdot B - 701,43 \cdot C + 23,52 \cdot AB + 19,55 \cdot AC + 9,96 \cdot BC - 40,11 \cdot A^2 - 65,68 \cdot B^2 + 341,43 \cdot C^2,$$

где  $A, B, C$  – линейные коэффициенты регрессии;

$A^2, B^2, C^2$  – квадраты факторов;

$AB, BC, CA$  – коэффициенты, характеризующие парное взаимодействие факторов.

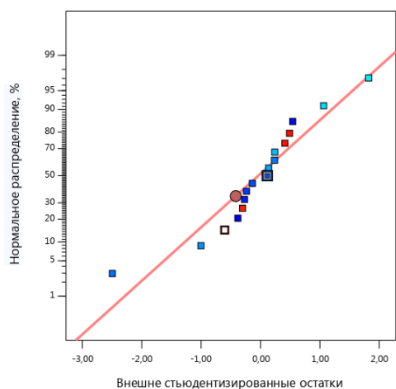
Диагностика линейных регрессионных моделей представлена в виде графиков статистической связи переменных (рисунок 15).

(а) Наблюдается прямолинейная зависимость;

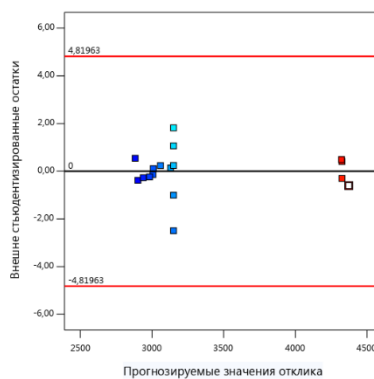
(б) График наглядно демонстрирует дисперсию остатков в сравнении с прогнозируемыми значениями модели.

(в) Линейность доказывает точность модели и корреляцию между прогнозируемыми и фактическими переменными.

а)



б)



в)

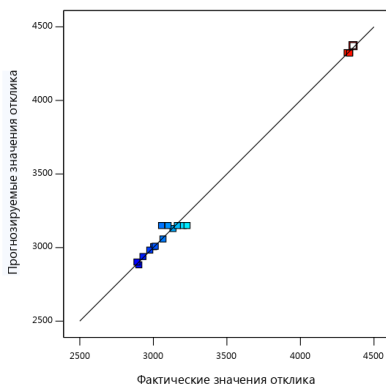


Рисунок 15 – а) График зависимости распределения остатков;  
 б) График зависимости остатков от возрастающих прогнозируемых значений отклика;  
 в) График зависимости прогнозируемых значений отклика от фактических

Графическое отображение влияния аргументов на функцию показаны на рисунках 16–18 соответственно.

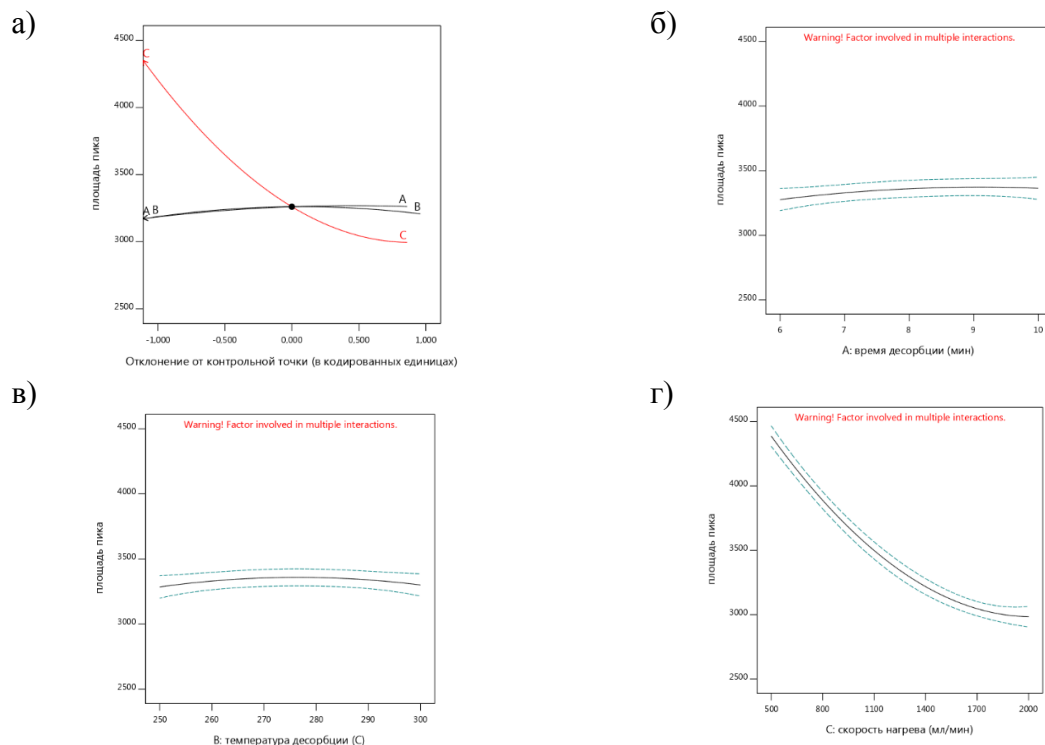
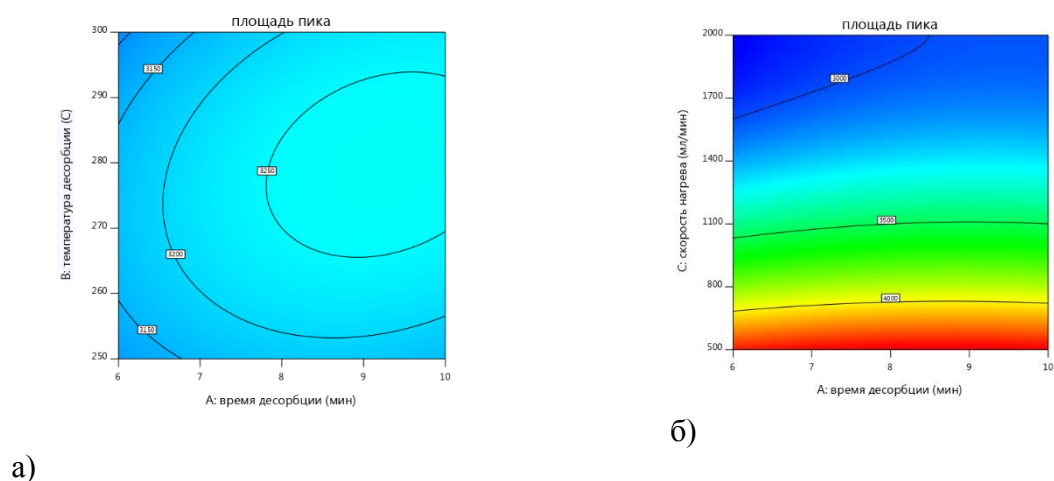


Рисунок 16 – а) График влияния факторов на отклик (совместный);  
 График влияния времени десорбции (б), температуры десорбции (в)  
 и скорости нагрева ловушки (г) на площадь хроматографического пика

Для визуального представления влияния параметров на отклик использовали 2D- и 3D-графики поверхности отклика.



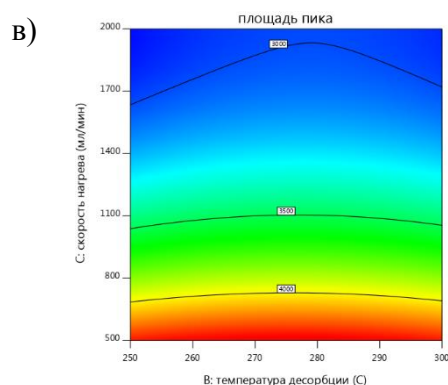


Рисунок 17 – Топографические карты поверхности (влияние: (а) температуры десорбции и времени десорбции, (б) скорости нагрева и времени десорбции, (в) температуры десорбции и скорости нагрева на площадь хроматографического пика)

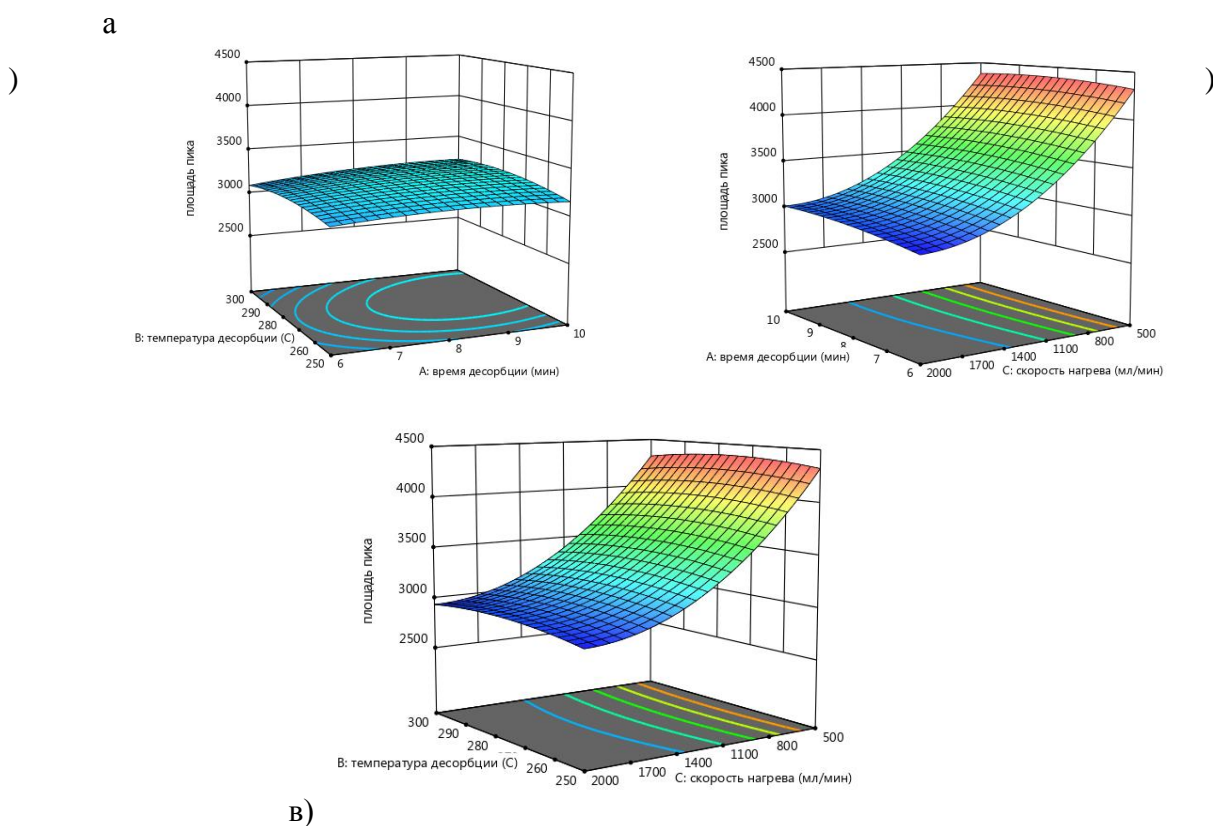


Рисунок 18 – Трехмерные поверхности отклика (влияние: (а) температуры десорбции и времени десорбции, (б) скорости нагрева и времени десорбции, (в) температуры десорбции и скорости нагрева на площадь хроматографического пика)

Анализ поверхностей отклика показывает, что сочетание факторов времени и температуры десорбции (А и В) не дает каких-либо значимых изменений на величину площади пика. Только при наличии третьего фактора (С), влияние на величину отклика становится значимым. При уменьшении скорости нагрева ловушки площадь хроматографического пика стремится к максимуму, вне зависимости от температуры и времени десорбции. Увеличение площади пика с уменьшением скорости нагрева ловушки необходимо для достижения оптимальной величины аналитического сигнала для улучшения чувствительности методики.

Модификация эффектов, для получения оптимальных параметров ТДА, представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Установление направлений критериев оптимизации

Фактор	Цель	Lower Limit	Upper Limit
А: время десорбции, мин	в пределах диапазона	6	10
В: температура десорбции, °С	минимизировать	250	300
С: скорость нагрева, °С/мин	в пределах диапазона	500	2000
площадь пика, мВ·с	максимизировать	2888,66	4357,77

Программное обеспечение Design Expert спрогнозировало 100 возможных

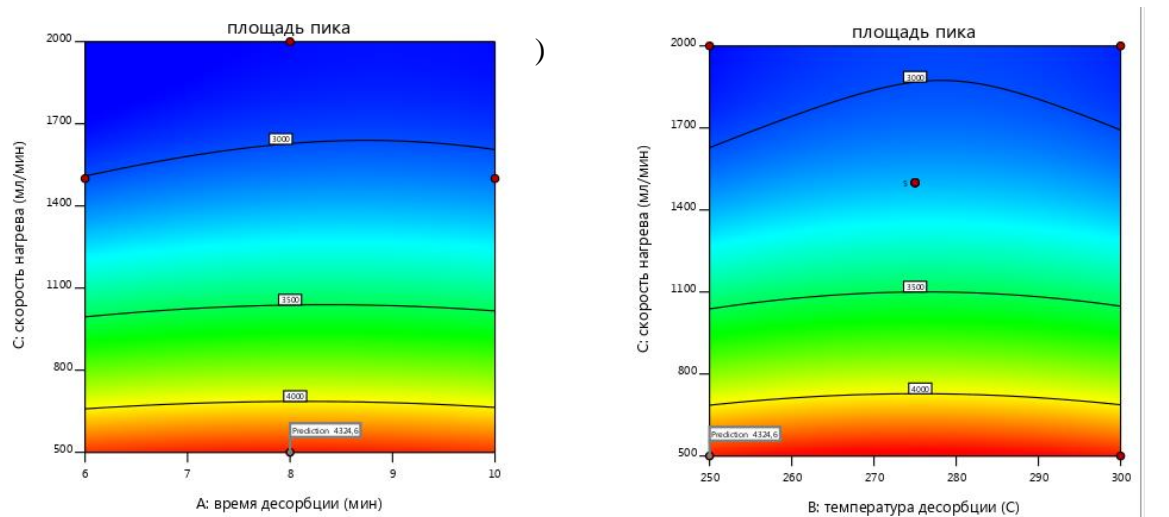
## Solutions

100 Solutions found

Number	время десорбции	температура десорбции	скорость нагрева	площадь пика	Desirability
1	8,000	300,000	500,000	4321,977	1,000
2	8,000	250,000	500,000	4324,605	1,000
3	6,000	275,000	500,000	4325,082	1,000
4	6,762	254,916	500,000	4329,234	1,000
5	6,150	295,540	500,000	4269,354	1,000
6	6,590	280,653	500,000	4344,852	1,000
7	8,667	295,071	500,000	4355,349	1,000

вариаций оптимальных условий по вышеуказанным требованиям (рисунок 19).

Рисунок 19 – Поиск решений по плану оптимизации





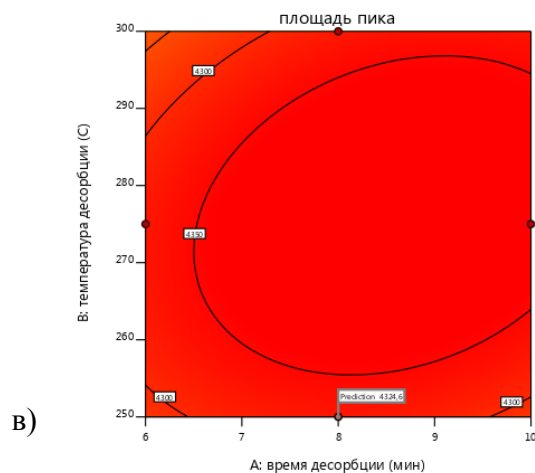


Рисунок 20 – Топографические карты представления прогнозируемой величины отклика по подобранным оптимальным условиям

Флажком помечены область нахождения желаемой величины аналитического сигнала. Прогнозируемая величина отклика показана на рисунке 20 в зоне красного цвета, что подтверждает факт корреляции скорости нагрева ловушки от времени и температурой десорбции.

Решения, прогнозируемые программой, предполагают оптимальное время десорбции 8 минут, при температуре десорбции 300 °С и скоростью нагрева ловушки 500 °С/мин. Для проведения анализа температура десорбции должна удовлетворять требованиям, относящимся к сорбентам. Максимально рабочая температура для сорбента Терах GR составляет 300 °С, следовательно, для поточных анализов и для предотвращения разложения и износа сорбента, рекомендуется устанавливать температуру десорбции на 20–30 °С меньше.

Таким образом, с помощью программного обеспечения Design-Expert и VBD проведен глубокий статистический анализ, была установлена квадратическая модель взаимосвязи между величиной аналитического сигнала (мВ·с) и независимыми переменными, представлены графики нормального распределения остатка, поверхности отклика и топографических карт. Подобраны оптимальные условия термодесорбционного анализа: время десорбции – 8 мин., температура десорбции – 250 °С при скорости нагрева ловушки 500 °С/мин. Оптимальные условия в значительной степени были подтверждены экспериментальным путем и применимы в лабораторной практике при разработке методики измерений.

Подход с использованием методологии поверхности отклика обеспечивает понимание знаний, которое помогает при оптимизации хроматографических методов.

Методика полного факторного эксперимента в соответствие с трехуровневыми планами Бокса – Бенкена позволила уменьшить число проводимых опытов с 27 до 17 экспериментов, а, следовательно, сократить затраченное время и ресурсы.

## **4 Проведение исследований по разработке методики определения ВА в водных вытяжках**

### **4.1 Подготовка водной вытяжки**

Приготовление вытяжек из образцов текстильных материалов и полимеров на основе ВА, проводят при определенной экспозиции, температурном режиме и отношении площади ( $\text{см}^2$ ), массы образца (г) к объему модельной среды ( $\text{см}^3$ ) в соответствии с нормативными документами, включенными в перечни стандартов к техническим регламентам Таможенного союза ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 017/2011 и действующими на территории государства. Для анализа отбирают две параллельные пробы водной вытяжки, объемом  $100 \text{ см}^3$ .

### **4.2 Разработка оптимальных условий пробоподготовки**

Многие образцы необходимо модифицировать в соответствии с конкретными требованиями аналитического метода. В большинстве этих процедур очистки используется тот или иной тип начальной процедуры экстракции, такой как экстракция растворителем, твердофазная экстракция или экстракция сверхкритической жидкостью. Всякий раз, когда необходимо повысить эффективность, стоит обратить внимание и начать с обработки пробы, так как большая часть времени анализа затрачивается на нее.

Если нас интересуют легколетучие соединения, мы можем использовать для этой цели инертный газ. Газ является идеальным «растворителем» для летучих соединений, поскольку с ним легко обращаться и он доступен в гораздо более высокой степени чистоты, чем большинство органических растворителей. Газовый экстракт идеально подходит для анализа с помощью газовой хроматографии, и эта комбинация называется «парофазная газовая хроматография».

Парофазный газохроматографический анализ – это мощный метод анализа летучих соединений. Он нашел широкое применение для количественного и качественного анализа различных образцов. Как правило, анализ свободного пространства может выполняться в двух режимах: статическом или динамическом. В статическом режиме жидкий или твердый образец, содержащий летучие компоненты, помещают во флакон, который после герметизации термостатируют для достижения равновесного распределения летучих веществ между образцом и газовой фазой. После уравнивания аликвоту газовой фазы вводят в газовый хроматограф для анализа. В динамическом режиме парофазного анализа используется непрерывный поток инертного газа для полного извлечения летучих компонентов из пробы. Извлеченные летучие вещества улавливаются за счет адсорбции или конденсации в подходящей ловушке и затем выпускаются для анализа путем термической десорбции или испарения. Динамическая экстракция свободного пространства является неравновесным процессом.

Простота статического парофазного анализа непревзойденна по сравнению с любыми другими методами пробоподготовки. Единственный его недостаток — это длительное время уравнивания, который преодолели при использовании автоматизированных систем. Их гибкость в адаптации к различным свойствам проб также является важным фактором в экономии времени. Поэтому чаще всего отдают предпочтение статическому парофазному анализу по сравнению с динамическим, так как в ней меньше параметров, которые необходимо адаптировать и оптимизировать для конкретных свойств образца. Например, при выборе адсорбента для заполнения ловушки в случае динамического режима. Статический парофазный анализ определяется только чисто физическими параметрами такими, как время и температура для достижения необходимого равновесия во флаконе.

#### 4.2.1 Влияние температуры

Перед анализом флаконы термостатируют до достижения равновесия между двумя фазами. Современные автоматические приборы имеют термостаты, которые вмещают несколько флаконов и обрабатывают их последовательно. Особое внимание необходимо уделить конструкции термостата, чтобы обеспечить высокое постоянство температуры. Фактическое время, в течение которого флакон с образцом находится в термостате при повышенной температуре, также заслуживает особого внимания. Очень важно, чтобы термостат имел высокоточный контроль температуры.

В парофазном анализе мы хотим получить разумный пик для надежного количественного анализа. Поскольку площадь пика, полученная при анализе аликвоты свободного пространства, прямо пропорциональна его концентрации, нашей целью является достижение достаточно высокой концентрации аналита при равновесии. Выражение чувствительности в свободном пространстве относится к этой цели: это общий термин, указывающий, можем ли мы достичь большей или меньшей площади пика для данной концентрации образца. Очевидно, что если мы сможем увеличить площадь пика, мы сможем определить более низкие концентрации аналита. Почти для всех соединений отношение концентрации соединения в воде к его концентрации в парах свободного пространства будет увеличиваться пропорционально увеличению температуры образца.

На рисунке 21 показано влияние температуры на площадь хроматографического пика ВА из водной вытяжки при заданном времени уравнивания свободного пространства 20 мин со встряхиванием пробы в среднем режиме. Тесты проводились с использованием пробы объемом  $10\text{ см}^3$  с добавлением соли безводного сернистого натрия.

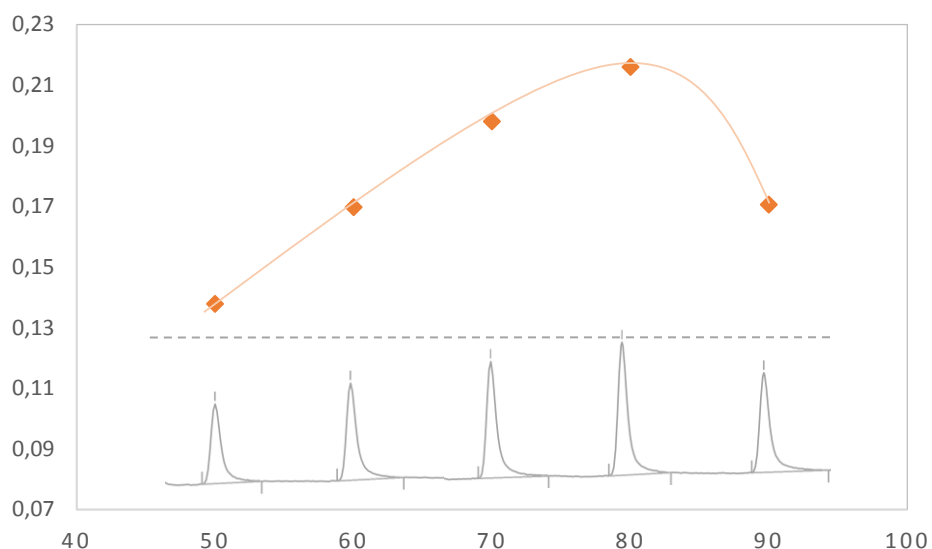


Рисунок 21 – Влияние температуры на площадь хроматографического пика ВА из водной вытяжки при заданном времени уравнивания свободного пространства 20 мин со встряхиванием пробы в среднем режиме

Результат показывает, что площадь пика ВА, выделившегося в свободное пространство, увеличивается с повышением температуры, пока не достигнет 80 °С. Однако дальнейшее повышение температуры снижает интенсивность площади хроматографического пика. Полагаем, что это вызвано влиянием на давление паров матрицы образца, поскольку высокое общее давление во флаконе приводит к большому разбавлению. Чтобы свести это к минимуму, мы выбрали температуру 80 °С в качестве подходящей температуры для анализа.

#### 4.2.2 Влияние времени термостатирования

Другим фактором, который следует учитывать на данном этапе, является время уравнивания. Молекулы должны перемещаться внутри фазы образца и фазы свободного пространства, а также между ними. Двумя наиболее трудоемкими факторами являются молекулярная диффузия в жидкой фазе образца и перенос массы через границу раздела фаз. Это кинетическое поведение трудно смоделировать математически и поэтому в большинстве случаев необходимо провести эксперименты, чтобы установить необходимое время уравнивания.

Для исследования проводили анализ серии идентичных проб с известной концентрацией ВА. Аналитические условия одинаковые для всех проб, за исключением того, что время уравнивания увеличивается от 5 до 50 минут при температуре 80 °С. Тестировали 3 режима встряхивания пробы: без встряхивания, среднее встряхивание, сильное встряхивание. (рисунок 22). Все анализы проводились с использованием пробы объемом 10 см<sup>3</sup> с добавлением соли безводного сернокислого натрия.

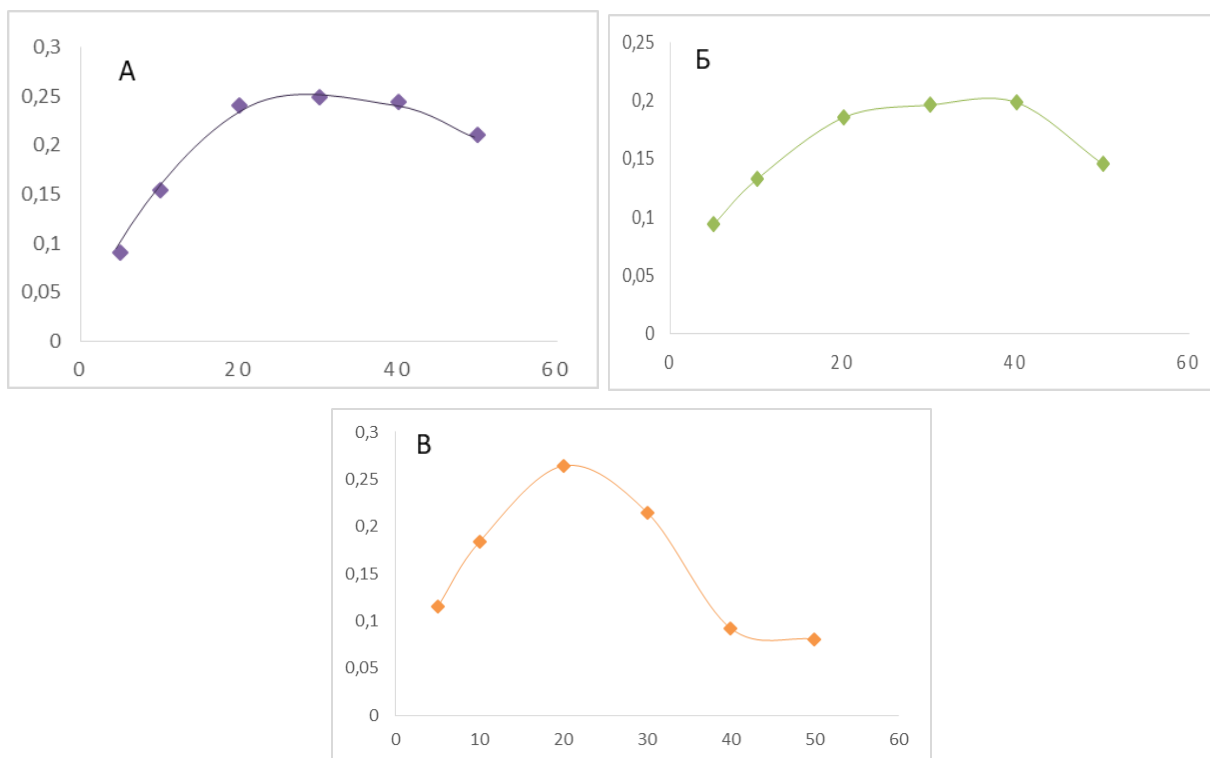


Рисунок 22 – Зависимость силы аналитического сигнала от времени термостатирования (А – средний режим встряхивания, Б – режим без встряхивания, В – сильный режим встряхивания)

Как видно из рисунка 22, при увеличении времени уравнивания для каждого аналита площадь пика после некоторой максимальной точки, практически не увеличивается, отклик достигает максимума примерно через 20 минут – при встряхивании пробы и 40 минут – без встряхивания. При использовании режима встряхивания можно добиться установление равновесия гораздо быстрее, по сравнению с режимом без встряхивания, поэтому в качестве оптимального времени термостатирования было выбрано 20 минут при встряхивании пробы. В данном варианте жидкость сохраняется в смешанном состоянии и, таким образом, снижает зависимость молекул от диффузии при достижении границы раздела фаз. Из рисунка 22 видно, что при увеличении времени возрастает аналитический сигнал до определенного момента. Далее наблюдается спад. Все эти изменения также согласуются с математическим моделью, представленной в разделе 3. Вариация переменных времени и силы встряхивания дает экстремумы величины аналитического сигнала в середине диапазона.

#### 4.2.3. Влияние объема пробы

Известно, что концентрация соединений в паровой фазе свободного пространства пропорциональна его первоначальной концентрации в образце и обратно пропорциональна коэффициенту разделения. Поэтому для некоторых соединений, особенно для соединений, предпочитающих свободную фазу, изменение объема пробы существенно влияет на конечную концентрацию и чувствительность.

Для исследования влияния объема пробы использовали водные вытяжки с добавлением известного количества ВА, которые помещались в виалы для парофазного анализа объемом 20 см<sup>3</sup>. Тестировали 5 объемов: 1 см<sup>3</sup>, 3 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup> и 15 см<sup>3</sup>. Объем равный 20 см<sup>3</sup> анализировать было не целесообразно, так как для переноса пробы в капиллярную колонку должен оставаться достаточный объем свободного пространства. Оценочными параметрами выступали площадь и высота хроматографического пика (таблица 17).

Таблица 17 – Оценочные параметры хроматографического пика при исследовании влияния объема пробы

Объем пробы, см <sup>3</sup>	Колонка	Детектор	Высота пика, рА	Площадь пика, рА·мин
1	ZB-Wax	ПИД1	1,113	0,1608
	DB-624	ПИД2	0,260	0,0602
3	ZB-Wax	ПИД1	1,686	0,2369
	DB-624	ПИД2	0,456	0,1006
5	ZB-Wax	ПИД1	1,821	0,2577
	DB-624	ПИД2	0,494	0,1051
10	ZB-Wax	ПИД1	4,071	0,5619
	DB-624	ПИД2	1,336	0,2494
15	ZB-Wax	ПИД1	4,527	0,6295
	DB-624	ПИД2	1,535	0,2894

Как видно из таблицы 17, при увеличении объема пробы происходит возрастание высоты и площади пика ВА. Изменение этого параметра влияет на концентрацию паров в свободном пространстве, что приводит к повышению предела аналитического обнаружения за счет увеличения объема пробы. Когда флакон заполнен анализируемым раствором объемом 15 см<sup>3</sup>, чувствительность будет почти в 4–5 раза больше, чем, когда флакон заполнен 1 см<sup>3</sup> пробы. Таким образом объем играет решающую роль. Оптимальным значением объема пробы было выбрано 10 см<sup>3</sup>, так как дальнейшее увеличение объема не сильно влияет на чувствительность.

#### 4.2.4 Влияние безводного сернокислого натрия

Коэффициент активности описывает межмолекулярное взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Изменяя матрицу выборки, мы можем изменить коэффициент активности и, наконец, коэффициент разделения и чувствительность к свободному пространству. Коэффициент разделения обратно пропорционален как давлению паров, так и активности анализируемого вещества. Согласно этому, значение коэффициента разделения может быть уменьшено путем увеличения значения коэффициента активности. Меньший коэффициент разделения указывает на пониженную растворимость анализируемого вещества в матрице и, следовательно, на повышенную концентрацию в свободном пространстве.

В случае водных растворов полярных соединений это можно достичь путем добавления электролита к образцу – высаливание.

В ходе исследования проводили анализ водной вытяжки с известной концентрацией ВА. Часть проб содержала добавку безводного сернокислого натрия массой 1 г и часть проб анализировалась без добавки. Оценочными параметрами являлись высота и площадь хроматографического пика. Температура термостата виал с пробами составляла 80 °С, время термостатирования – 20 мин при встряхивании.

В таблице 18 показаны потенциальные преимущества добавления неорганической соли в пробы, которые были проанализированы на содержание ВА.

Таблица 18 – Оценочные параметры хроматографического пика при исследовании влияния солевого эффекта

Колонка	Содержание безводного сернокислого натрия	Детектор	Высота пика, рА	Площадь пика, рА·мин
ZB-Wax	1 г	ПИД1	1,371	0,2574
			1,313	0,2457
			1,264	0,2352
DB-624		ПИД2	4,242	0,5628
			3,985	0,5355
			3,877	0,5216
ZB-Wax	0 г	ПИД1	1,103	0,2118
			1,205	0,2180
			1,296	0,2067
DB-624		ПИД2	3,454	0,4710
			3,697	0,4972
			3,823	0,5022

Присутствие безводного сернокислого натрия изменяет характер молекулярных взаимодействий, это увеличивает коэффициент активности ВА и, как следствие, приводит к увеличению его концентрации в паровой фазе – площадь и высота хроматографического



пика растет. Наши исследования показали, что для достижения равновесного распределения ВА между конденсированной фазой и паровой достаточно вносить 1 г безводного сернокислого натрия.

#### 4.2.5 Матричный эффект

Матрицы различных образцов представляют собой комплекс специфических соединений, которые могут мешать количественному определению. Хотя механизмы матричных эффектов все еще не до конца понятны, но широко признано, что матрица может изменять эффективность и интенсивность сигнала из-за конкурирующих реакций. Поэтому очень важно учитывать это возможное влияние на результат анализа.

Для уменьшения влияния матрицы часто используют различные методы экстракции, но эти способы являются трудоемки и требуют много времени. Также при использовании пробы со сложным составом нелетучие компоненты могут загрязнить хроматографическую систему.

Благодаря парофазному анализу можно определять летучие вещества, которые не могут быть введены непосредственно в газовый хроматограф. Нивелируется влияние растворителя и нелетучих веществ в пробе. Данный метод позволяет снизить пределы обнаружения аналитов по сравнению с прямым вводом в газовый хроматограф.

При разработке методики определения ВА учитывалось также возможное влияние присутствующих веществ различных модельных сред. ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» (Приложение 2) регламентирован перечень модельных сред, имитирующих пищевую продукцию, используемых при исследовании упаковки (упаковочных материалов): 0,3%-ный и 3%-ный растворы молочной кислоты; 5%-ный раствор поваренной соли; 2%-ный раствор лимонной кислоты; 2%-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % поваренной соли; 20%-ный, 40%-ный и 96%-ный растворы этилового спирта. Согласно Санитарным нормам и правилам Республики Беларусь № 119 от 30.12.2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» для анализа упаковки готовой пищевой продукции также используется 1%-ная уксусная кислота.

В ходе выполнения исследования готовили стандартные растворы ВА концентрацией  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  в модельных средах, имитирующих пищевую продукцию. В таблице 19 представлены результаты оценочных показателей (высот и площадей) хроматографического пика ВА.

Таблица 19 – Оценка влияния модельных сред на содержание ВА в пробах

Модельные среды	Колонка	Детектор	Высота пика, рА	Площадь пика, рА·мин	Матричный фактор
Дистиллированная вода	ZB-Wax	ПИД1	3,985	0,5355	-
	DB-624	ПИД2	1,313	0,2457	-
2% раствор лимонной кислоты	ZB-Wax	ПИД1	3,949	0,5206	1,0
	DB-624	ПИД2	1,307	0,2474	1,0
0,3% раствор молочной кислоты	ZB-Wax	ПИД1	4,064	0,5294	1,0
	DB-624	ПИД2	1,315	0,2544	1,0
2% раствор уксусной кислоты + 2% раствор поваренной соли	ZB-Wax	ПИД1	3,905	0,5277	1,0
	DB-624	ПИД2	1,365	0,2521	1,0
3% раствор молочной кислоты	ZB-Wax	ПИД1	3,696	0,5120	1,0
	DB-624	ПИД2	1,264	0,2392	1,0
5% раствор поваренной соли	ZB-Wax	ПИД1	3,833	0,5084	1,0
	DB-624	ПИД2	1,308	0,2445	1,0
1% раствор уксусной кислоты	ZB-Wax	ПИД1	3,971	0,5408	1,0
	DB-624	ПИД2	1,379	0,2516	1,0

Как видно из таблицы 19, площадь и высота хроматографического пика ВА практически не изменяются. Таким образом, влияние на аналитический сигнал всех других возможно присутствующих веществ в модельных средах выражается в виде коэффициента матрицы (матричный фактор), который представляет собой отношение площади пика в матрице на площадь пика в чистом растворителе. В данном случае для всех сред наблюдается, что матричный фактор равен 1, что указывает на отсутствии матричного эффекта. Это связано с особенностями использования метода парофазного газохроматографического анализа, который является эффективным методом, позволяющий свести к минимуму влияние нелетучих веществ в матрице образца.

## **5 Проведение исследований по разработке методики определения ВА в воздушных вытяжках**

Анализ летучих органических соединений (далее – ЛОС) в воздушной среде на следовых уровнях обычно требует стадии предварительной концентрации для достижения пределов обнаружения, установленных обычно применяемыми аналитическими методами. Широко используемым методом отбора проб является адсорбционное обогащение на твердых адсорбентах, где стадия предварительного концентрирования сочетается со стадией отбора проб.

Адсорбированные вещества под воздействием высокой температуры переносятся газом носителем в хроматографическую колонку. Преимуществами данной техники являются чувствительность, количественное восстановление, стабильность образца и удобство отбора проб.

Первые трудности, с которыми сталкиваются исследователи при выполнении аналитической задачи по определению целевых ЛОС в воздушной среде – это выбор подходящего сорбента из огромного разнообразия материалов, представленных на рынке. Сорбент, используемый для адсорбционного обогащения в сочетании с термодесорбцией, как правило, должен соответствовать следующим критериям, чтобы гарантировать точное определение ЛОС:

Во-первых, иметь хорошо развитую поверхность (активный уголь, силикагель, тенакс, хромосорб, карбопак, карбоксен, полисорбы, полидифенилфталиды [и др.]) или их комбинации.

Во-вторых, сорбирующий материал должен быть термостабильным, гидрофобным и химически инертным, чтобы избежать побочных реакций с исследуемыми аналитами и не допускать ложных артефактов при термодесорбционно-газовом анализе. Артефактные помехи могут быть сведены к минимуму или устранены путем выбора правильного сорбента или комбинации сорбентов соответствующей плотности, площади удельной поверхности, материала и максимально рабочей температуры, для конкретного целевого диапазона анализируемых веществ.

В-третьих, сорбент должен обеспечивать количественное удержание во время отбора проб и количественную десорбцию во время анализа.

Существует огромное количество адсорбирующих материалов, которые можно использовать для следового анализа ЛОС. Приблизительная классификация может быть основана на трех категориях: неорганические материалы, адсорбенты на основе углерода и органические полимеры. Полидиметилсилоксан, новый тип сорбента, является исключением, так как обогащение основано на процессе абсорбции. Неорганические

материалы, такие как силикагель, цеолиты или оксид алюминия обладают более высокой гидрофильности и практически не используются.

К углеродным адсорбирующим материалам можно отнести активированный уголь, углеродные молекулярные сита и графитизированную сажу.

Активированный уголь изготавливается из углеродсодержащих биологических материалов, таких как древесина или скорлупа кокосовых орехов, синтетические полимеры или бурый уголь. Это микропористые углеродные материалы с широким распределением пор по размерам и высокой удельной поверхностью. Сорбенты на основе активированного угля обладают высоким сродством к полярным соединениям из-за содержания таких функциональных групп как гидроксильные, карбонильные и карбоновые. Углеродсорбирующие материалы содержат металлы, которые могут катализировать разложение органических аналитов при термической десорбции при повышенных температурах.

Углеродные молекулярные сита в основном получают путем пиролиза органических полимеров. Распространенными исходными материалами являются поливинилхлорид или соответствующие сополимеры. Углеродные молекулярные сита представляют собой микропористые адсорбенты с четким распределением пор по размерам и высокой удельной поверхностью. Материал представляет собой пористую углеродную основу, состоящую из различных пропорций аморфного углерода и слоев конденсированных ароматических колец, которые ориентированы параллельно в зависимости от процесса изготовления. Углеродные молекулярные сита коммерчески доступны в виде углеродных материалов (Carboxen, Carbosphere, Carbosieve). Характеристика некоторых приведена в таблице 19. Карбоновые материалы производятся из поливинилиденхлорида, в то время как карбоксеновые материалы изготавливаются из сульфированных полимеров. [2].

Поверхность углеродных молекулярных сит не является полностью химически однородной и относится к неполярным адсорбентам. Однако, они поглощают значительное количество воды из-за предполагаемой конденсации воды в микропорах.

Адсорбенты обладают высокой температурной стабильностью, что делает их идеальными для термодесорбции. Углеродные молекулярные сита превосходно подходят для адсорбции мелкими молекулами в диапазоне  $C_2-C_5$ , часто используются в сочетании с более слабыми адсорбентами, которые расположены перед ними, чтобы предотвратить попадание соединений с меньшей летучестью на углеродные молекулярные сита.

Термически графитизированный уголь изготавливается из угля в инертной атмосфере при температуре около  $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующей обработкой водородом при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и промывкой кислотами для удаления с поверхности основные комплексов.

Графитированный уголь представляет собой неполярные адсорбенты с физически и химически однородной поверхностью, например, Carborack. Содержание углерода находится в пределах 99 %. Они характеризуются высокой гидрофобностью.

Пористые органические полимеры, такие как Полисорб, Tenax, Chromosorb, Porapak представляют собой большую группу адсорбентов с различной площадью поверхности и полярностью (таблица 20).

Таблица 20 – Описание типов сорбентов

Сорбент	Тип	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Максимальная рабочая температура, °С
Полисорб-1	полимер стирол/дивинилбензол	200-250	165
Активированный уголь	углеродсодержащие материалы	800-1500	140
Porapak™ N	дивинилбензол/винилпирролидон	250-350	190
Porapak™ Q	этилстирол/дивинилбензол	500-600	250
Porapak™ T	этиленгликоль/диметилакрилат	250-350	190
Tenax® GR	графитизированный поли(дифенилоксид)	35	350
Chromosorb 106	сополимер стирол/дивинилбензол	700-800	225
Chromosorb 101	сополимер стирол/дивинилбензол	<50	275
Carborack B	графитированный уголь	100	400
Carbosieve S-III	углеродное молекулярное сито	800	400

Пористые полимеры в основном являются чистыми материалами. Серьезным недостатком является ограниченная температурная стабильность нескольких адсорбентов, ограничивающая применение термодесорбции.

Tenax является наиболее популярным материалом для анализа воздуха среди пористых полимеров и представляет собой гидрофобный материал, который характеризуется высокой термостойкостью. Из-за своей низкой удельной поверхности он не подходит для отбора проб высоколетучих органических веществ и используется для углеводородов с числом углерода выше четырех.

В настоящее время высокочистую версию Tenax TA заменила доступная смесь Tenax и графитизированной сажи под названием Tenax GR, которая сочетает в себе преимущества обоих материалов, что значительно уменьшает потери на прорыв.

Полимерный сорбент Полисорб-1 получают сополимеризацией 60 % стирола и 40 % дивинилбензола.

Несмотря на большое разнообразие коммерчески доступных адсорбентов, универсального, к сожалению, не существует. В некоторых случаях целесообразно использовать более одного адсорбента, при необходимости анализа веществ в широком диапазоне летучести.

Рекомендации по выбору сорбента опубликованы производителями в руководствах по эксплуатации приборов, а данные о типах сорбентов и гарантированном объеме пробы для многих распространенных ЛОС имеются в стандартах серии ISO 16000.

Выбор протестированных адсорбентов был основан на нашем собственном опыте при их использовании в лабораторной практике, а также на обзоре литературы, который показал, что эти адсорбенты были наиболее часто используемыми в области мониторинга воздушной среды. Другие адсорбенты были включены в это исследование, чтобы провести полный сравнительный анализ.

### **5.1 Подбор сорбента**

Для концентрирования ВА использовали металлические сорбционные трубки (далее – СТ). Изучены различные типы и марки сорбентов: Полисорб-1 (0,25-0,50, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), активированный уголь (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Porapak™ N (50/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Porapak™ Q (50/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Porapak™ T (50/80 меш ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Tenax® GR (60/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Chromosorb 106 (60/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), Chromosorb 101 (60/80 меш, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), трехсекционные трубки на основе Tenax® GR (35/60 меш), Carborapak™ B (60/80 меш) и Carbosieve® S-III (60/80 меш) (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия).

Перед проведением анализа СТ подвергались кондиционированию для удаления примесей с сорбента. СТ кондиционировали по следующей схеме: устанавливали в термостат десорбера (например, десорбер 214.5.886.045-02 под трубки с внешним диаметром 6,35 мм (0,25"), длиной 89 мм (3,5") совместимость с ТДА (термодесорбер двухстадийный автоматический), устанавливали высокий расход инертного газа (в нашем случае азот) (100 мл/мин для однослойных трубок или 50 мл/мин для комбинированных). Температуру кондиционирования постепенно повышали через три или четыре ступени. Для каждого вида сорбента максимальная температура кондиционирования составляет: 165 °С для Полисорба-1; 140 °С для активированного угля; 190 °С для Porapak T; 160 °С для Porapak N; 250 °С для Porapak Q, Chromosorb 101 и Chromosorb 106; 330°С для Tenax® TGR и для трехсекционной трубки. Время кондиционирования новой трубки должно быть не менее 1 часа. По истечении времени нагрева СТ охлаждали до комнатной температуры и анализировали при обычных параметрах термодесорбционного и хроматографического режима (раздел 6) для получения холостого показания, чтобы установить чистоту сорбента и выявить наличие артефактов. При отрицательных результатах (уровень холостого показания неприемлем) процедуру кондиционирования повторяли.

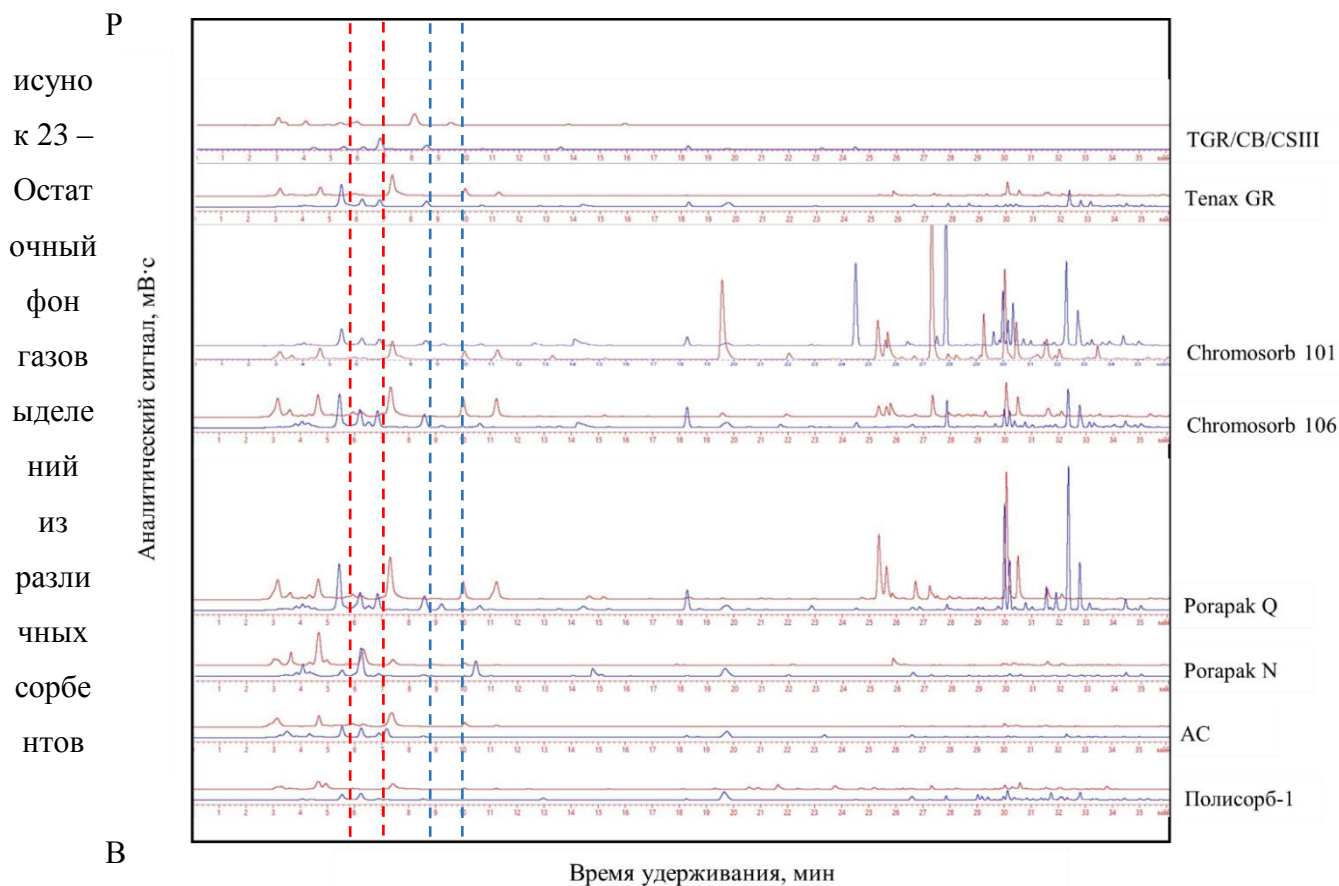
Подготовленные СТ закрывали с помощью тefлоновых заглушек с обеих сторон и хранили до использования не более 1–2 нед.

Сравнение различных типов сорбентов было проведено по следующими характеристиками: низкие фоновые уровни загрязняющих веществ; величина аналитического сигнала; гидрофильность/гидрофобность материала сорбентов; эффективная адсорбция и десорбция целевых соединений; термическая стабильность; не подвержен влиянию хранения; долговечность, позволяющая проводить многочисленные циклы кондиционирования/отбора проб/десорбции.

Помимо разложения, вызванного окислителями в воздушной среде, из которой отбирается проба, на поверхности сорбента могут происходить процессы разложения на этапе термодесорбции. Вследствие чего, анализ остаточного фонового уровня газозагрязнений является немаловажным и первичным этапом при разработке методики и играет роль при выборе сорбционного материала.

Все протестированные трубки перед первым применением и анализом на остаточный фон газовыделений были подвержены процедуре кондиционирования. Температура термодесорбции подбиралась с учетом максимальных допустимых температур сорбента (устанавливали на 20-30 °С меньше максимально допустимой температуры). Как видно из рисунка 23, по фоновому уровню газовыделений при нагревании сорбционные трубки, содержащие сорбенты Chromosorb 101, Chromosorb 106, Porapak Q, Porapak N, являются неприемлемыми для исследований. Применение данных СТ осложнено наличием на хроматограмме пиков артефактов, а также пиков в диапазоне времен удерживания ВА на ПИД-1 (ZB-Wax)  $6,193 \pm 0,01$  мин, на ПИД-2 (DB-624) –  $9,063 \pm 0,01$  мин.

При анализе СТ, содержащих сорбенты Tenax-GR, TGR/CB/CSIII и Полисорб-1 при нагревании до 250 °С, на хроматограмме видна нулевая линия, пики индивидуальных ЛОС, входящие в состав материала сорбента при его синтезе, отсутствуют, что свидетельствует о чистоте сорбентов, как материалов для адсорбции ВА (рисунок 23).



В ходе проведения эксперимента выявляли зависимость величины аналитического сигнала (площади или высоты хроматографического пика) от извлечения ВА с тестируемых сорбентов. Для этого готовили раствор ВА концентрацией  $1,25 \text{ мкг/мм}^3$ . В качестве растворителя использовали этиловый спирт.

Ввод пробы в СТ осуществлялся с помощью устройства ввода. Для этого микрошприц вводили в адаптер до упора и дозировали  $1 \text{ мм}^3$  приготовленного раствора в сорбционную трубку. Вынимали микрошприц из адаптера и продувочным газом отдували растворитель.

Время продувки зависит от используемого растворителя при приготовлении жидкой смеси, а также от типа сорбционной трубки и подбирается таким образом, чтобы обеспечить наилучшее разделение и не допустить перекрытия растворителя и интересующего нас аналита. Рекомендуемое время продувки растворителя 1–5 мин. Экспериментальным методом было доказано, что с увеличением времени продувки количество вещества возрастает (динамическая адсорбция). Данный факт, скорее всего, связан с увеличением времени взаимодействия молекул ВА на границе раздела фаз летучих компонентов и поверхностью сорбента. Оптимальным временем продувки было принято

2 минуты, т.к. этого времени достаточно для продувки растворителя (этиловый спирт) и

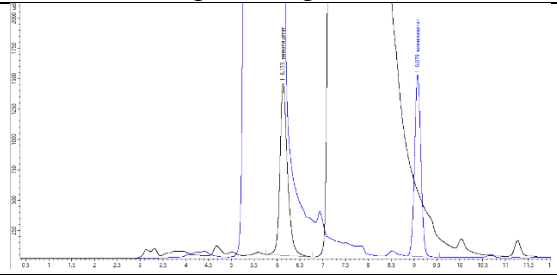
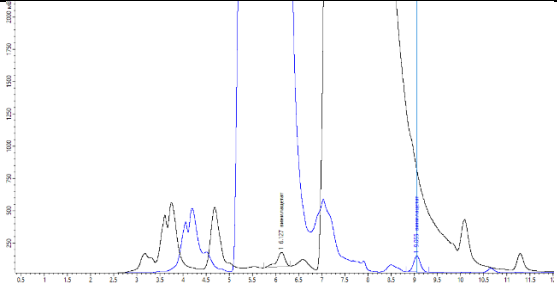
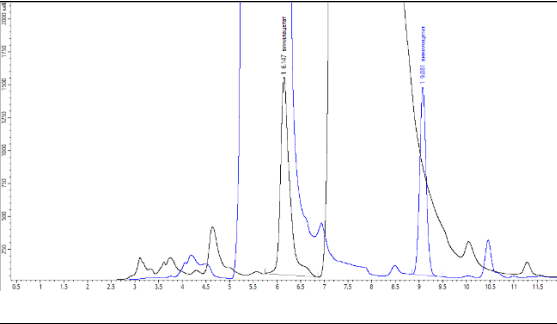
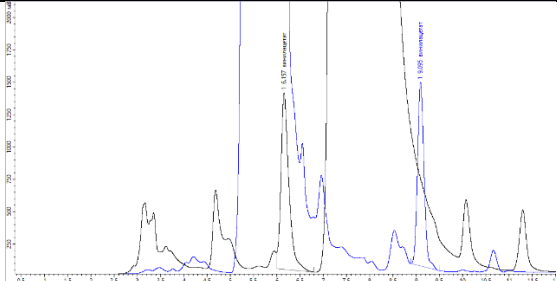


получения количества вещества достаточного для достижения чувствительности разрабатываемой методики (при отборе 2,5 дм<sup>3</sup> воздушной вытяжки).

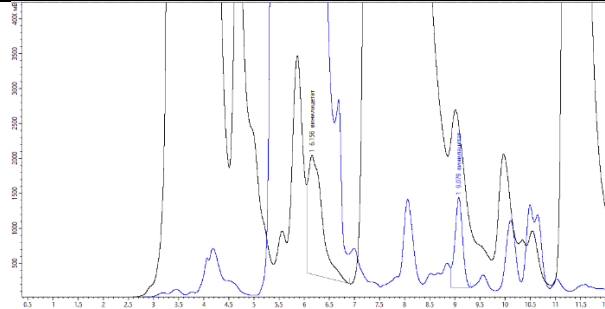
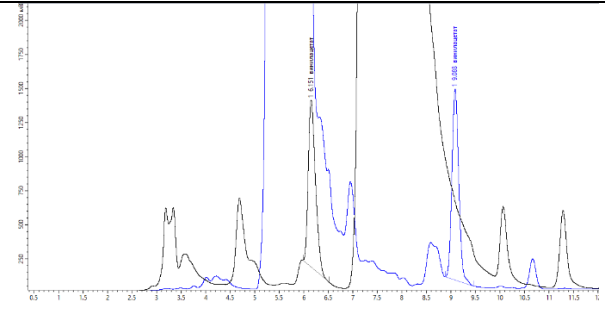
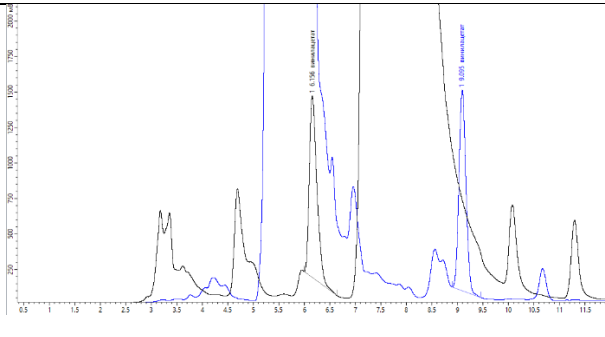
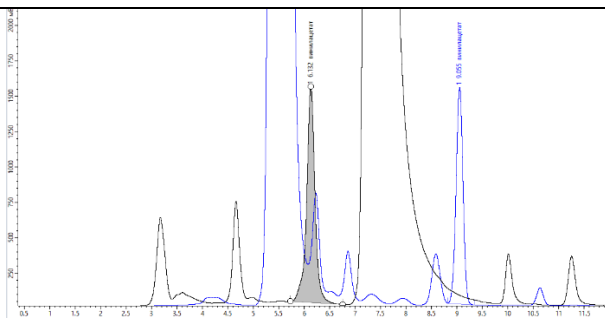
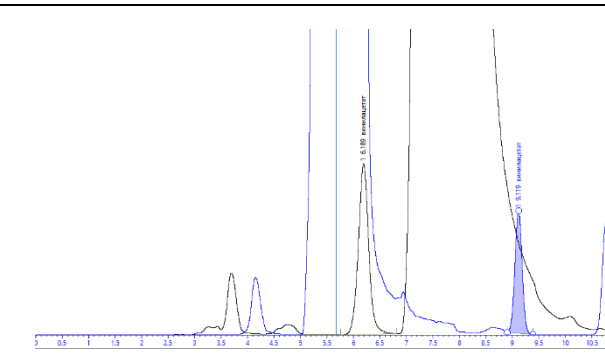
После продувки сорбционную трубку доставали из устройства и перекрывали вентиль подачи газа, повернув его по часовой стрелке до упора. После этого сорбционную трубку помещали в термодесорбер и проводили анализ при условиях термодесорбционного и хроматографического режима согласно разделу 6.

Хроматограммы ВА при десорбции с разных типов тестируемых сорбентов и диаграмма величин аналитических сигналов (мВ□с) представлены в таблице 21 и на рисунке 24.

Таблица 21 – Величины аналитических сигналов (мВ□С) при десорбции с различных типов сорбентов

Тип сорбента	Хроматограмма
Полисорб-1	
Активированный уголь	
Porapak N	
Porapak Q	

Продолжение таблицы 21

Тип сорбента	Хроматограмма
Porapak T	
Chromosorb 101	
Chromosorb 106	
Tenax GR	
TGR/CB/CSIII	

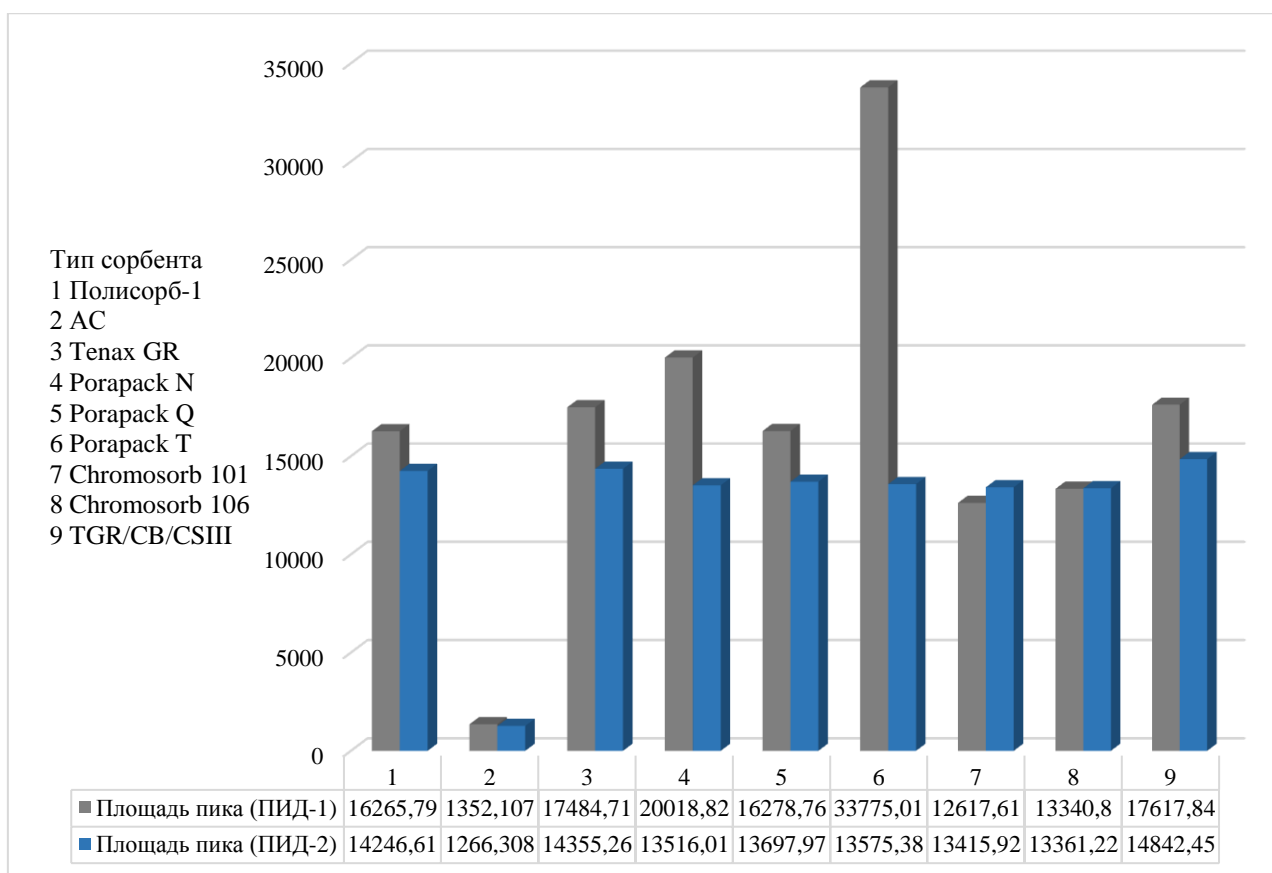


Рисунок 24 – Величины аналитических сигналов ( $mV \cdot C$ ) при десорбции с различных типов сорбентов

Как видно из данных таблицы 21 и рисунка 24, активированный уголь, являясь более полярным адсорбентом, не подходит в качестве сорбента для слабо неполярного ВА. Извлечение определяемого компонента было минимальным. В силу температурного ограничения данный сорбент не подходит для термической десорбции, и наиболее часто используется для жидкостной десорбции.

При анализе десорбции ВА с моносорбентов Porapak N, Porapak Q, Porapak T, Chromosorb 101 и Chromosorb 106 на хроматограммах видно наличие мешающих пиков артефактов, которые накладываются на пик ВА, что свидетельствует о несимметричности и плохом разделении пиков. Аналитические сигналы для сорбентов Porapak N и Porapak T сильно отличаются по двум каналам детекторов, что указывает на ложную идентификацию в силу плохого разделения. Худшие данные показал сорбент Porapak T. Коэффициенты разделения пика ВА по двум каналам детектора составляли 0,41 и 0,68 по ПИД-1 и ПИД-2, соответственно.

Сорбенты Полисорб-1, Tenax GR и комбинированный сорбент на основе Tenax GR/Carbopack B/Carbosieve S-III показали удовлетворительные величины аналитических сигналов, разделения и отсутствие мешающих компонентов по двум каналам детектора.

Коэффициенты асимметрии по двум каналам детекторов составляли порядка 1, что соответствует о симметричности пиков.

Однако сорбент Полисорб-1 обладает низким температурным порогом (таблица 20). Сорбенты Tenax GR и комбинированный сорбент на основе Tenax GR/Carborack B/Carbosieve S-III обладают высокими рабочими температурами, и поэтому расширяют круг ЛОС, которые можно анализировать с использованием метода термодесорбции.

Эффективность поглощения ВА для различных сорбентов оценивали и сравнивали по обобщенному параметру – степень конверсии.

Низкое сродство к воде позволяет избежать реакций гидролиза и свести к минимуму нарушения газохроматографического анализа, например, повреждение неподвижной фазы или сдвиг времени удерживания. Гидрофобность адсорбента может быть охарактеризована удельным удерживающим объемом воды. На основании литературных данных адсорбенты Tenax, Carborack, Chromosorb, Porapak относятся к гидрофобным сорбентам и обладают отрицательной влагоудерживающей способностью. Таким образом, эти адсорбенты особенно подходят для отбора проб при любых условиях влажности, включая насыщенные водой пробы, такие как пробы в закрытых помещениях или для продувки с улавливанием. Однако, Carbosieve S-III, являясь гидрофильным сорбентом, может удерживать некоторое количество влаги, в частности, при высокой относительной влажности. Так как Carbosieve S-III является самым сильным адсорбентом ЛОС среди протестированных, для его использования и предотвращения помех при последующем ГХ-анализе, при отборе проб в условиях относительно высокой влажности (>90 %) объем отбираемого воздуха необходимо уменьшать в 10 раз.

Качественное сравнение различных типов сорбентов по исследуемым показателям приведено в таблице 22.

Таблица 22 – Качественное сравнение различных типов сорбентов по исследуемым показателям

Тип сорбента	Параметр		
	Фоновые уровни загрязняющих веществ	Величина аналитического сигнала	Конверсия
1	2	3	4
Полисорб-1	+	+	+
Активированный уголь	+	–	–
Tenax GR	+	+	+
Porapak N	–	–	+
Porapak Q	–	–	+
Porapak T	–	–	+
Chromosorb 101	–	–	+

Chromosorb 106	–	–	+
TGR/CB/CSIII	+	+	+

Таким образом, на основании полученных результатов, отображенных в таблице 22, можно сделать вывод, что для извлечения ВА из воздушных вытяжек из изделий из текстильных материалов и полимеров на его основе, можно использовать как моносорбенты, такие как Полисорб-1, Tenax GR, так и комбинированный сорбент на основе Tenax GR/Carbopack B/Carbosieve S-III.

Принимая во внимание универсальность метода термодесорбции для анализа большого количества ЛОС, при выборе сорбента необходимо охватывать все области мониторинга содержания ЛОС, а также учитывать стабильность сорбента и возможность образование артефактов при ГХ-анализе. Сорбционные трубки, заполненные комбинированным сорбентом на основе Tenax GR/Carbopack B/Carbosieve S-III, обладают наилучшими характеристиками. Использование комбинированного сорбента Tenax GR/Carbopack B/Carbosieve S-III расширяет возможности методики, увеличивая количество одновременно определяемых соединений в воздушной среде.

Стабильность анализируемого вещества в течение 1, 7 и 14 дней на комбинированном сорбенте Tenax GR/Carbopack B/Carbosieve S-III также была изучена и оказалась достаточно приемлемой.

## 5.2 Подготовка воздушной вытяжки

Для приготовления воздушных вытяжек используют климатокамеру или эксикатор объемом не менее 7,5 дм<sup>3</sup>, представляющий собой стеклянную емкость, имеющую две отводные трубки: одну – доходящую до дна, вторую – оканчивающуюся под пробкой с таким расчетом, чтобы при взятии пробы протягиваемый воздух проходил через всю емкость. Фактическую вместимость стеклянной емкости (эксикатора) определяют путем заполнения стеклянной емкости (эксикатора) и применяемой крышки, водой с помощью мерных цилиндров соответствующей вместимости и суммированием полученных объемов.

Воздух с объемным расходом 100 см<sup>3</sup>/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.

Получение воздушных вытяжек из образцов текстильных материалов и полимеров на основе ВА, проводят при определенной экспозиции, воздухообмене, температурном режиме и соотношении массы образца (г) (площади образца (м<sup>2</sup>)) к объему воздушной среды (м<sup>3</sup>) в соответствии с требованиями нормативных документов, включенными в

Перечни стандартов к техническим регламентам Таможенного союза ТР ТС 005/2011, ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТС 017/2011 и действующими на территории государства.

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

Подготовку климатической камеры к работе и выведение ее на рабочий режим осуществляют в соответствии с технической документацией на камеру и нормативными документами, действующими на территории государства.

Для проверки чистоты камеры перед закладкой образца проводится отбор контрольной пробы воздуха с объемным расходом  $100 \text{ см}^3/\text{мин}$  через 2 сорбционные трубки, присоединенные к испытательной камере, в течение 25 мин.

## 6 Итоговые параметры хроматографического определения

При использовании газового хроматографа «TRACE 1310», оснащенного двумя пламенно-ионизационными детекторами, дозатором равновесного пара «TriPlus 300» (ДРП) наиболее подходящими являются следующие условия хроматографирования:

Условие проведения газохроматографического анализа	Значение
Давление на входе в капиллярную колонку (расход газа-носителя (гелий))	60 кПа
Сброс газа-носителя	8 см <sup>3</sup> /мин
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора (ПВД)	250 °С
Объемный расход газа-носителя на поддув детектора	30 см <sup>3</sup> /мин
Объемный расход водорода	30 см <sup>3</sup> /мин
Объемный расход воздуха	300 см <sup>3</sup> /мин
Температура первого изотермического участка	40 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С /мин
Температура второго изотермического участка	110 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин
Скорость программирования температуры	50 °С /мин
Температура третьего изотермического участка	220 °С
Длительность третьего изотермического участка	2 мин
Параметры ДРП (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
Время уравнивание давления (Pressure equilibration time)	20 с
Избыточное давление в виале (Auxiliary pressure)	0,70 бар
Время наполнения петли (Loop fill time)	20 с
Время установления равновесия в петле (Loop	5 с

Условие проведения газохроматографического анализа (equilibration time)	Значение
Время инъекции	20 с
Объем вводимой дозы равновесного пара	3 см <sup>3</sup>
Общее время анализа	25,2 мин

При использовании газового хроматографа «Кристалл 5000.2», оснащенного двумя пламенно-ионизационными детекторами и термодесорбером двухстадийным «Хроматэк TDA», наиболее подходящими являются следующие условия хроматографирования:

Условие проведения газохроматографического анализа	Значение		
Температура детектора (ПВД)	250 °С		
Температура испарителя	220 °С		
Режим ввода пробы	Без деления, с экономией газа		
Сброс газа-носителя с испарителя	Скорость	Расход, мл/мин	Время, мин
	-	0	3
	0	30	3
	200	10	0
Давление на входе в колонку	52,694 кПа		
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		
Скорость программирования температуры	20 °С/мин		
Температура третьего изотермического участка	220 °С		
Длительность третьего изотермического участка	7 мин		
Объемный расход газа-носителя на поддув	50 см <sup>3</sup> /мин		
Объемный расход водорода	50 см <sup>3</sup> /мин		
Объемный расход воздуха	500 см <sup>3</sup> /мин		
Общее время анализа	36,25 мин		
Условия работы термодесорбера			
Температура крана	160 °С		
Температура переходной линии	180 °С		



Объемный расход газа – носителя	10 см <sup>3</sup> /мин
Температура ловушки (нижняя)	минус 10 °С
Температура продувки	40 °С
Объемный расход продувочного газа	30 см <sup>3</sup> /мин
Время продувки	1 мин
Температура десорбции	250 °С
Объемный расход продувочного газа	20 см <sup>3</sup> /мин
Время десорбции	8 мин
Температура ловушки (верхняя)	300 °С
Скорость нагрева	500 °С/мин
Время нагрева	2 мин
Температура трубки	300 °С
Объемный расход продувочного газа	50 см <sup>3</sup> /мин
Время очистки	10 мин

## 7 Процедуры и этапы метрологической аттестации

Расчитаны метрологические характеристики методики измерений, результаты представлены в виде отчета о проведении экспериментальных исследований показателей точности «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии» (Приложение Б, Приложение В). Методика измерений будет представлена для утверждения и направлена на аттестацию в установленном законодательством порядке в РУП «Белорусский государственный институт метрологии».

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) методики измерений использованы:

- градуировочные растворы с различной массовой концентрацией ВА для установления градуировочных характеристик;

- модельные пробы водных вытяжек для установления показателей прецизионности;

- модельные пробы водных вытяжек, с внесенным раствором точной концентрации ВА, для оценки показателя правильности;

- модельные пробы воздушных вытяжек для установления показателей прецизионности;

- модельные пробы воздушных вытяжек, с внесенным раствором точной массы ВА, для оценки показателя правильности.

Параметры градуировочной характеристики рассчитывались методом наименьших квадратов [3].

Статистические данные для оценки прецизионности и повторяемости получены по результатам анализа модельных проб, которые представляли собой модельные водные вытяжки из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе ВА с внесенной добавкой рабочего раствора и модельные пробы воздушных вытяжек одного и того же изделия, отобранные на сорбционные трубки, с заранее внесенной добавкой известной концентрации ВА.

При проведении внутрилабораторных исследований для каждого уровня ( $j = 3$ ), соответствующего трем значениям концентраций, охватывающих весь диапазон измерения методики (края и середина диапазона), в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время + оператор» проведено по 16 определений ( $p = 16$ ). Каждое определение включало 2 единичных результата испытаний ( $n = 2$ ), полученных в условиях повторяемости.

Правильность метода оценивалась показателем степени извлечения. Степень извлечения ВА изучалась в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем анализа модельных проб.

Расчет неопределенности измерений проводили в соответствии с [4–6].

По результатам обработки экспериментальных данных, полученных при организации и проведении эксперимента с целью исследования показателей точности методики, в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725, были установлены следующие показатели точности и диапазон измерений массовых концентраций ВА в водных и воздушной средах.

Таблица 23 – Диапазон измерений массовых концентраций ВА в водных и воздушной средах, значения стандартного отклонения повторяемости, воспроизводимости, предела повторяемости, промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности методики измерений при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Диапазон измерений массовой концентрации	Стандартное отклонение повторяемости $S_r, \%$	Предел повторяемости $r, \%$	Стандартное отклонение воспроизводимости $S_{RI(ТО)}, \%$	Предел промежуточной прецизионности $r_{RI(ТО)}, \%$	Относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ $U(X), \%$
Для водных сред, мг/дм <sup>3</sup>					
от 0,10 до 0,50	7	20	10	28	25
Для воздушной среды, мг/м <sup>3</sup>					
от 0,075 до 0,300	4	12	9	24	24

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по подбору условий проведения анализа ВА в водных и воздушной вытяжках из изделий из текстильных материалов и полимеров на его основе:

- подобраны условия хроматографического определения ВА;
- подобраны условия подготовки к анализу водных и воздушных вытяжек;
- разработан проект методики определения ВА в водных и воздушной средах;
- проведен набор экспериментальных данных для расчета метрологических характеристик методики измерений: предел количественного определения, диапазон определяемых концентраций, предел повторяемости, предел промежуточной прецизионности, относительная расширенная неопределенность.

Измерения массовой концентрации ВА в водных и воздушной средах выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Определение массовой концентрации ВА в водных вытяжках проводят газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы.

Определение в воздушных вытяжках проводят путем улавливания ВА из воздуха на твердый сорбент и последующей термической десорбцией.

Показано, что разработанная методика измерений по нижнему диапазону определения соответствует половине предельно допустимых нормативных значений содержания ВА в водных и воздушной средах.

Предел количественного определения массовой концентрации ВА в водных вытяжках составил  $0,10 \text{ мг/дм}^3$ , в воздушных вытяжках –  $0,075 \text{ мг/м}^3$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. I. Sopyan, D. Gozali, R. K. Sriwidodo, & Guntina (2022). Design-expert software (doe): an application tool for optimization in pharmaceutical preparations formulation. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 14(4), 55–63. <https://doi.org/10.22159/ijap.2022v14i4.45144>
2. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds Dettmer, K. et al in *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2002) pp. 490-500 DOI: 10.1007/s00216-002-1352-5
3. Физико-химические методы анализа: практ. руководство/под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 373 с.
4. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК: пер. с англ. / под общ. ред. Л.А. Конопелько, 2-е изд. СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. 149 с.
5. Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие/ Н.Ю. Ефремова, С.А. Качур. – Минск, 2006. – 60 с.
6. 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### **Проект методики измерений**

**«Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах.**

**Методика измерений методом газовой хроматографии»**

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного  
предприятия «НПЦГ»

\_\_\_\_\_ С.И. Сычик  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023

Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь  
МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВЫДЕЛЯЕМОГО  
ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА, В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ  
Методика измерений методом газовой хроматографии

Разработчик:  
Заведующий лабораторией  
хроматографических  
исследований  
государственного предприятия  
«НПЦГ»

\_\_\_\_\_ Т.П. Крымская  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023

2023

## СОДЕРЖАНИЕ

Вводная часть.....	73
1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики измерений.....	73
2 Нормативные ссылки .....	74
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	76
3.1 Средства измерений.....	76
3.2 Вспомогательные устройства .....	77
3.3 Материалы и реактивы.....	78
4 Метод измерений .....	78
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды .....	79
6 Требование к квалификации персонала, выполняющего измерения.....	79
7 Требования к условиям измерений.....	79
8 Подготовка к выполнению измерений .....	80
8.2 Подготовка к выполнению измерений при определении винилацетата в воздушной вытяжке .....	84
9 Порядок выполнения измерений.....	91
10 Порядок обработки результатов измерений.....	91
11 Форма представления результатов измерений .....	92
12 Контроль точности результатов измерений .....	94
Приложение А (обязательное) Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках .....	98
Приложение Б (обязательное) Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке .....	107
Библиография.....	118



## **Вводная часть**

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных средах (далее – вытяжках) в диапазоне от 0,10 до 0,50 мг/дм<sup>3</sup> и в воздушной среде (далее – воздушной вытяжке) в диапазоне от 0,075 до 0,30 мг/м<sup>3</sup> методом газовой хроматографии.

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

Настоящая методика измерений разработана в соответствии с [1], [2], [3], ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, ГОСТ 8.010-2013, СТБ ISO 5725-2, СТБ ИСО 5725-3, СТБ ISO 5725-4, СТБ ИСО 5725-6 в целях применения и исполнения требований ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 017/2011.

### **1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики измерений**

Данные о показателях точности измерений были получены из внутрिलाбораторного эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с СТБ ИСО 5725-3 в 2022-2023 годах в лаборатории хроматографических исследований государственного предприятия «НПЦГ». Экспериментальные данные были получены в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами: персонал, выполняющий измерения, и время.

Выбросов в совокупности экспериментальных данных обнаружено не было.

Для проведения экспериментальных данных по оцениванию показателей точности измерений использовались рабочие образцы, стандартный образец с сертифицированным значением массовой концентрации винилацетата, а также образцы с добавками винилацетата.

Полученное в результате эксперимента значение лабораторного смещения признано незначимым для всех видов продукции и всех диапазонов измерений.

Диапазоны измерений массовых концентраций винилацетата в водных и воздушной средах, показатели точности и относительной расширенной неопределенности методики измерений в заданных диапазонах измерений приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Диапазоны измерений массовых концентраций винилацетата в водных и воздушной средах, значения стандартного отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности, предела повторяемости, промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности методики измерений при доверительной вероятности  $P = 95\%$  согласно [4]**

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации мг/дм <sup>3</sup> (мг/м <sup>3</sup> )	Относительное стандартное отклонение повторяемости $\sigma_r, \%$	Предел повторяемости, $r, \%$	Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности $\sigma_{I(TO)}, \%$	Предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}, \%$	Относительная расширенная неопределенность $U(X), \%$ ( $P = 95\%, k = 2$ ),
Винилацетат в водных средах	от 0,10 до 0,50	7	20	10	28	25
Винилацетат в воздушной среде	от 0,075 до 0,300	4	12	9	24	24
Примечание – Неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водной и воздушной вытяжки						

## 2 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее – ТНПА):

ТР ТС 005/2011 О безопасности упаковки;

ТР ТС 007/2011 О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков;

ТР ТС 008/2011 О безопасности игрушек;

ТР ТС 017/2011 О безопасности продукции легкой промышленности;

СТБ ISO 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 ISO 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;

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 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

ГОСТ ISO 3696-2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля;

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья;

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

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

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры;

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

ГОСТ 30255-2014 Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах;

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

Примечание – При пользовании настоящей методикой измерений целесообразно проверить действие ссылочных ТНПА на официальном сайте Национального фонда ТНПА в глобальной компьютерной сети Интернет.

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

### 3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

#### 3.1 Средства измерений

Хроматограф газовый, оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами (далее – ПИД) с линейным динамическим диапазоном не менее  $10^7$  и пределом допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала 6 %, термодесорбером двухстадийным автоматическим, программным обеспечением «Хроматэк Аналитик», версия не ниже 3.0.

ЗАО  
«СКБ Хроматэк»  
РФ

Газовый хроматограф «TRACE 1310», оснащенный двумя ПИД, линейный динамический диапазон не менее  $10^7$ , дозатором равновесного пара «TriPlus 300» (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.

Thermo Fisher  
Scientific, США

Весы лабораторные электронные специального класса точности AS220/X, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 0,0005$  г, с пределом взвешивания 220 г

ГОСТ OIML R 76-1

Термогигрометр цифровой с диапазоном измерений температуры от 0 °С до плюс 60 °С и абсолютной погрешностью не более  $\pm 0,3$  °С, с диапазоном измерений относительной влажности от 0 % до 98 %, с абсолютной погрешностью не более  $\pm 3$  %, диапазоном измерений давления от 525 до 825 гПа, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 1,9$  гПа

[5]

Аспиратор Хроматэк ПВ-2 с объемными расходами по каналам 1, 2 от 20 до 200 см<sup>3</sup>/мин с пределами основной приведенной погрешности задания объемного расхода в каждой точке не более  $\pm 5$  % и основной относительной погрешностью измерения времени не больше  $\pm 0,5$  %.

ЗАО СКБ  
«Хроматэк»,  
РФ

Камера климатическая СМ 10/40 СФ, пределы ООО «СМ Климат»,

допускаемого отклонения температур не более  $\pm 2,0$  %, пределы допускаемого отклонения относительной влажности не более  $\pm 5,0$  %

РФ

Могут быть использованы другие средства измерений, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1.

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

### 3.2 Вспомогательные устройства

Кварцевая капиллярная колонка ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20M, толщиной 1,0 мкм, диаметр каркаса 7 дюймов

«Phenomenex»

Кварцевая капиллярная колонка DB – 624 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – 6% цианопропилфенил – 94% диметилполисилоксан толщиной 3,0 мкм, диаметр каркаса 5 дюймов

«Agilent Technologies»

Виалы для парофазного анализа, вместимостью 20 см<sup>3</sup>, с винтовыми магнитными крышками и септами силикон/тефлон

Thermo Scientific (США)

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

ЗАО «СКБ Хроматэк», РФ

Десорбер для кондиционирования сорбционных трубок термодесорбера в потоке инертного газа (например десорбер исполнение 214.5.886.045-02 под трубки с внешним диаметром 6,35 мм (0,25"), длиной 89 мм (3,5") совместимость с ТДА (двухстадийный автоматический))

ЗАО «СКБ Хроматэк», РФ

Трубка сорбционная комбинированная из нержавеющей стали с уплотнительными прокладками их ПТФЭ (три сорбента в одной трубке): Tenax GR 35/60/Carborack 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

Микрошприц номинальной вместимостью 10 мм<sup>3</sup>, пределы допускаемой относительной погрешности не более  $\pm 1$  %

Hamilton, США

Колба мерная 2-100-2, 2-10-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10	ГОСТ 29227-91
Система для деионизации воды Barhstead Easy Pure II	«Thermo Scientific», США
Эксикатор 1–240	ГОСТ 25336
Трубка ТС-Т–6 или ТС-У–6	ГОСТ 25336
Холодильник МХМ-1806-21	ЗАО «АТЛАНТ», РБ

Могут быть использованы другие вспомогательные устройства, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1.

### 3.3 Материалы и реактивы

Винилацетат аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % согласно сертификату анализа ( $u_{st}=0,7\%$ )	«LGC Standard», Германия
Натрий серноокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 4166
Этиловый спирт	ГОСТ 5962
Воздух сжатый	ГОСТ 17433
Водород технический	ГОСТ 3022
Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый) марки «6.0» (99,9999%)	[6]
Азот газообразный, о.с.ч., с объемной долей основного вещества не менее 99,996 % в баллонах с редуктором	ГОСТ 9293
Вода второй степени чистоты	ГОСТ ISO 3696-2013

Могут быть использованы другие реактивы и материалы, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1.

## 4 Метод измерений

Измерения массовой концентрации винилацетата в водных и воздушной средах выполняют методом газовой хроматографии.

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

Принцип определения винилацетата в воздушной среде основан на извлечении винилацетата из воздушной вытяжки твердым сорбентом, его

термической десорбции и определении с использованием двух параллельных кварцевых капиллярных колонок, идентификации винилацетата по временам удерживания на двух каналах ПИД и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Предел количественного определения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках составляет  $0,10 \text{ мг/дм}^3$ , в воздушной вытяжке –  $0,075 \text{ мг/м}^3$ .

## **5 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

При выполнении измерений массовых концентраций винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, 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 [7].

**5.4** Параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать требованиям [8].

## **6 Требование к квалификации персонала, выполняющего измерения**

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

## **7 Требования к условиям измерений**

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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 растворов, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб к измерениям.

### **8.1 Подготовка к выполнению измерений при определении винилацетата в водных вытяжках**

#### **8.1.1 Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств**

Подготовку хроматографа, 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 см<sup>3</sup>/мин. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками.

После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к ПИД.

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 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
Давление на входе в капиллярную колонку (расход газа-носителя (гелий))	60 кПа
Сброс газа-носителя	8 см <sup>3</sup> /мин

**Продолжение таблицы 2**

Условие	Значение
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора (ПВД)	250 °С
Объемный расход газа-носителя на поддув детектора	30 см <sup>3</sup> /мин
Объемный расход водорода	30 см <sup>3</sup> /мин
Объемный расход воздуха	300 см <sup>3</sup> /мин
Температура первого изотермического участка	40 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С /мин
Температура второго изотермического участка	110 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин
Скорость программирования температуры	50 °С /мин
Температура третьего изотермического участка	220 °С
Длительность третьего изотермического участка	2 мин
Параметры ДРП (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
Время уравнивание давления (Pressure equilibration time)	20 с
Избыточное давление в виале (Auxiliary pressure)	0,70 бар
Время наполнения петли (Loop fill time)	20 с
Время установления равновесия в петле (Loop equilibration time)	5 с
Время инъекции	20 с
Объем вводимой дозы равновесного пара	3 см <sup>3</sup>
Общее время анализа	25,2 мин

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

## 8.1.2 Приготовление растворов

8.1.2.1 Приготовление основного раствора винилацетата в этиловом спирте

В мерной колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup>, содержащей около 30-40 см<sup>3</sup> этилового спирта, взвешивают навеску винилацетата от 100 до 150 мг с точностью до 0,5 мг и доводят до метки тем же растворителем. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию винилацетата в основном растворе  $C_o$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C_o = \frac{m \cdot \omega \cdot 10^3}{V_{исх}}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса навески винилацетата, мг;

$\omega$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

$V_{исх}$  – вместимость мерной колбы,  $V_{исх} = 50$  см<sup>3</sup>;

Основной раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре от 2 °С до 8 °С в течение 1 мес.

8.1.2.2 Рабочий раствор с массовой концентрацией винилацетата 100 мг/дм<sup>3</sup>

Рабочий раствор винилацетата в дистиллированной воде готовят из основного раствора винилацетата. Объем основного раствора винилацетата  $V_c$ , см<sup>3</sup>, необходимый для приготовления рабочего раствора, с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

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

где  $C_1$  – заданная массовая концентрация винилацетата в рабочем растворе,  $C_1 = 100$  мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{раб}$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$C_o$  – массовая концентрация винилацетата в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

Раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре от 2 °С до 8 °С в течение 1 нед.

8.1.2.3 Приготовление градуировочных растворов винилацетата для установления градуировочной характеристики

Для получения серии градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 см<sup>3</sup> рабочего раствора винилацетата. Объем раствора доводят до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Получают серию градуировочных растворов с массовыми концентрациями винилацетата: 0,10 мг/дм<sup>3</sup>; 0,20 мг/дм<sup>3</sup>; 0,30 мг/дм<sup>3</sup>; 0,40 мг/дм<sup>3</sup>; 0,50 мг/дм<sup>3</sup>.

Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки.

### 8.1.3 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе ( $\text{мг/дм}^3$ ), устанавливают по пяти сериям из пяти градуировочных растворов винилацетата.

В виалу, содержащую  $10 \text{ см}^3$  каждого градуировочного раствора, добавляют  $1 \text{ г}$  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 винилацетата 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  $\pm 1 \%$ .

Для определения времени удерживания винилацетата градуировочный раствор с концентрацией  $0,30 \text{ мг/дм}^3$  с внесенным  $1 \text{ г}$  безводного сернокислого натрия (п. 8.1.2.3) 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. Проводят идентификацию винилацетата на двух каналах детекторов. Пик на втором канале ПИД-2 имеет статус основной, на первом канале ПИД-1 – статус подтверждающий.

Ориентировочное время удерживания винилацетата на ПИД-1 (ZB-Wax)  $6,470 \text{ мин}$ , на ПИД-2 (DB-624) –  $9,753 \text{ мин}$ . Точное время удерживания устанавливается по раствору стандартного образца.

Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида  $Y = bx + a$  площади пика от массовой концентрации винилацетата в диапазоне от  $0,10$  до  $0,50 \text{ мг/дм}^3$ .

Градуировку проводят один раз в 3 месяца или после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания винилацетата 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 с концентрацией  $0,20 \text{ мг/дм}^3$  с внесенным  $1 \text{ г}$  безводного сернокислого натрия (п. 8.1.2.3).

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости значением массовой концентрации винилацетата, содержащегося в градуировочном растворе с концентрацией  $0,20 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{изм}}$  и значением приписанной ему массовой концентрации  $C_x$  не превысит норматива стабильности  $K$

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

Норматив стабильности  $K$  для винилацетата равен 11 %.

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

Подготовка к выполнению измерений при определении винилацетата в водных средах.

Получение вытяжек из образцов, из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, проводят при определенной экспозиции, температурном режиме и отношении площади ( $\text{см}^2$ ), массы образца (г) к объему модельной среды ( $\text{см}^3$ ) в соответствии с требованиями нормативных документов, представленных в таблице 3.

**Таблица 3 – Нормативные документы, регламентирующие условия приготовления водных вытяжек из образцов**

Технический регламент Таможенного/Евразийского экономического союза	Нормативный документ, регламентирующий условия приготовления водных вытяжек из образцов
ТР ТС 005/2011	Приложение 2 ТР ТС 005/2011
	Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 [9]
ТР ТС 007/2011	ГОСТ 25779-90 [10]
	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 (в части одежды, изделий из текстильных материалов, обуви) [11]
ТР ТС 008/2011	МУК 4.1/4.3.2038-05 [12]
	ГОСТ 25779-90 [10]
ТР ТС 017/2011	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 [13]

Одновременно с вытяжками из образцов выдерживают в тех же условиях контрольную пробу, используемую для приготовления этих вытяжек.

Отбирают 10  $\text{см}^3$  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 – сутки при температуре от 2 °С до 8 °С.

#### 8.2 Подготовка к выполнению измерений при определении винилацетата в воздушной вытяжке

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 газа-носителя 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, устанавливая 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 <sup>3</sup> /мин
Температура ловушки (нижняя)	минус 10 °С
Температура продувки	40 °С
Объемный расход продувочного газа	30 см <sup>3</sup> /мин
Время продувки	1 мин
Температура десорбции	250 °С
Объемный расход продувочного газа	20 см <sup>3</sup> /мин
Время десорбции	8 мин
Температура ловушки (верхняя)	300 °С
Скорость нагрева	500 °С/мин
Время нагрева	2 мин
Температура трубки	300 °С
Объемный расход продувочного газа	50 см <sup>3</sup> /мин
Время очистки	10 мин

**Таблица 5 – Условия проведения газохроматографического анализа**

Условие	Значение
Температура детектора (ПВД)	250 °С
Температура испарителя	220 °С
Режим ввода пробы	Без деления, с экономией газа

### Продолжение таблицы 5

Условие	Значение		
	Скорость	Расход, мл/мин	Время, мин
Сброс газа-носителя с испарителя	-	0	3
	0	30	3
	200	10	0
Давление на входе в колонку	52,694 кПа		
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		
Скорость программирования температуры	20 °С/мин		
Температура третьего изотермического участка	220 °С		
Длительность третьего изотермического участка	7 мин		
Объемный расход газа-носителя на поддув	50 см <sup>3</sup> /мин		
Объемный расход водорода	50 см <sup>3</sup> /мин		
Объемный расход воздуха	500 см <sup>3</sup> /мин		
Общее время анализа	36,25 мин		

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования и термодесорбера, 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  $2 \cdot 10^{-14}$  мВ/с. Дрейф нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более  $4 \cdot 10^{-13}$  Мв/с. 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 см<sup>3</sup>/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 работы термодесорбера (таблица 4) и хроматографирования (таблица 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 см<sup>3</sup>/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 растворов

#### 8.2.4.1 Приготовление основного раствора винилацетата в этиловом спирте

В мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, содержащей около 30-40 см<sup>3</sup> этилового спирта, взвешивают навеску винилацетата от 100 до 150 мг с точностью до 0,5 мг и доводят объем раствора этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию винилацетата в основном растворе  $C$ , мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot w}{V_{\text{осн}}}, \quad (43)$$

где  $m$  – масса навески винилацетата, мг;

$w$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;  
 $V_{осн}$  – вместимость мерной колбы,  $V_{осн} = 100 \text{ см}^3$ .

Основной 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 винилацетата для установления градуировочной характеристики

Градуировочные растворы винилацетата готовят в мерных колбах вместимостью 10 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую мерную колбу, содержащую около 2–3 см<sup>3</sup> этилового спирта, вносят основной раствор, в количестве в соответствии с таблицей 6, доводят уровень этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

**Таблица 6 – Схема приготовления градуировочных растворов винилацетата**

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем основного раствора, см <sup>3</sup>	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0
Масса винилацетата в 1 мм <sup>3</sup> градуировочного раствора, мкг	0,1875	0,2500	0,3750	0,5000	0,7500

Срок хранения градуировочных растворов – неделя 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 винилацетата, устанавливают по пяти 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<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора на поверхность сорбента сорбционной трубки со стороны отбора пробы (отсутствия бирки).

Далее отдувают растворитель из сорбционной трубки в течение 2 мин с объемным расходом 100 см<sup>3</sup>/мин. 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 винилацетата 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 ±1 %.



Для определения времени удерживания винилацетата градуировочный раствор № 3 (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. Проводят идентификацию винилацетата на двух каналах детекторов. Пик на втором канале ПИД-2 (DB-624) имеет статус основной, на первом канале ПИД-1 (ZB-Wax) – статус подтверждающий.

Ориентировочное время удерживания винилацетата на ПИД-1 – 6,193 мин, на ПИД-2 – 9,063 мин. Точное время удерживания устанавливается по раствору стандартного образца.

Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида  $Y = bx$  площади пика от массы вещества в диапазоне от 0,1875 до 0,7500 мкг.

Градуировку проводят один раз в 3 мес, а также после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания винилацетата 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 винилацетата 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 %.

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

Получение воздушных вытяжек из образцов текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, проводят при определенной экспозиции, воздухообмене, температурном режиме и соотношении массы образца ( $g$ ) (площади образца ( $m^2$ )) к объему воздушной среды ( $m^3$ ) в соответствии с требованиями нормативных документов, представленных в таблице 7.

**Таблица 7 – Нормативные документы, регламентирующие условия приготовления воздушных вытяжек из образцов**

Технический регламент Таможенного/Евразийского	Нормативный документ, регламентирующий условия приготовления воздушных вытяжек из
--	---

экономического союза	образцов
ТР ТС 005/2011	Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 [9]
ТР ТС 007/2011	Инструкция 016-1211 [13]
	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 (в части одежды, изделий из текстильных материалов, обуви) [11]

### Продолжение таблицы 7

Технический регламент Таможенного/Евразийского экономического союза	Нормативный документ, регламентирующий условия приготовления воздушных вытяжек из образцов
ТР ТС 008/2011	Инструкция 016-1211 [13]
	МУК 4.1/4.3.2038-05 [12]
ТР ТС 017/2011	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 [11]

Для приготовления воздушных вытяжек используют климатокамеру или эксикатор объемом не менее 7,5 дм<sup>3</sup>. Из крышки эксикатора удаляют вакуумный кран и вставляют резиновую пробку, в которую помещают две стеклянные отводные трубки. Трубки размещают таким образом, чтобы одна стеклянная трубка немного не доходила до дна эксикатора, а вторая оканчивалась под пробкой, с таким расчетом, чтобы при отборе пробы воздуха протягиваемый воздух проходил через всю емкость. Фактическую вместимость эксикатора определяют путем заполнения водой его и применяемой крышки, с помощью мерных цилиндров, соответствующей вместимости и суммированием полученных объемов.

Воздух с объемным расходом 100 см<sup>3</sup>/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.

Подготовку климатической камеры к работе и выведение ее на рабочий режим осуществляют в соответствии с технической документацией на камеру и нормативными документами, действующими на территории государства.

Для проверки чистоты камеры перед закладкой образца проводится отбор контрольной пробы воздуха с объемным расходом 100 см<sup>3</sup>/мин через 2 сорбционные трубки, присоединенные к испытательной камере, в течение 25 мин.

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 1 нед при температуре от 15 °С до 25 °С.

## **9 Порядок выполнения измерений**

### **9.1 Порядок выполнения измерений при определении винилацетата в водных вытяжках**

После выхода хроматографа и ДРП на режим виалу с пробой помещают в термостат 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 винилацетата по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации согласно п.10.1.

### **9.2 Порядок выполнения измерений при определении винилацетата в воздушной вытяжке**

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 при обработке испытываемых проб.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика винилацетата по времени удерживания и вычисление его массы согласно п. 10.2.

Результаты промежуточных измерений и значения влияющих величин фиксируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами предприятия.

## **10 Порядок обработки результатов измерений**

Обработку результатов измерений выполняют следующим образом:

**10.1** Массовую концентрацию винилацетата, содержащегося в водной вытяжке,  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по установленной по 8.1.3 градуировочной характеристике.

**10.2** Массу винилацетата  $G$ , мкг, адсорбированного из воздушной вытяжки, рассчитывают по установленной в п. 8.2.5 градуировочной характеристике с помощью системы обработки данных. Масса винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$  градуировочного раствора соответствует массе этого вещества в  $2,5 \text{ дм}^3$  отбираемого воздуха.

Массовую концентрацию винилацетата, выделившегося из образца в воздушную среду,  $X$ ,  $\text{мг/м}^3$ , вычисляют по формуле

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

где  $G$  – масса винилацетата в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

$V_0$  – объем отобранного воздуха,  $V_0 = 2,5 \text{ дм}^3$

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  $\bar{X}$ ,  $\text{мг/дм}^3$  ( $\text{мг/м}^3$ ), которое вычисляют по формуле

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

где  $X_1$ ,  $X_2$  – значения массовых концентраций винилацетата в каждой из двух проб параллельных измерений в водных (воздушных) вытяжках,  $\text{мг/дм}^3$  ( $\text{мг/м}^3$ ).

Вычисление массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках в диапазоне измерений от  $0,10$  до  $0,50 \text{ мг/дм}^3$  выполняют с точностью до второго десятичного знака, с округлением окончательного результата измерений до первого знака, в воздушной вытяжке – выполняют в диапазоне измерений от  $0,075$  до  $0,100 \text{ мг/м}^3$  с точностью до четвертого десятичного знака с округлением окончательного результата измерений до третьего знака, в диапазоне от  $0,10$  до  $0,30 \text{ мг/м}^3$  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.

Оценивание неопределенности измерений выполняется в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, [14], [15], [16]. Методика оценивания неопределенности измерений представлена в приложении А и приложении Б настоящей методики измерений.

## **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 персонала, выполняющего измерения.

**11.2** Результат измерения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках представляют в форме:

«Массовая концентрация винилацетата в водной вытяжке \_\_\_\_\_, составила  $(\bar{X} \pm U)$  мг/дм<sup>3</sup>,  $k = 2$ ,  $P = 0,95$ »,

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации винилацетата, мг/дм<sup>3</sup>;

$U$  – расширенная неопределенность, мг/дм<sup>3</sup>, 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.

Значения массовой концентрации винилацетата и расширенной неопределенности указывают с округлением до первого знака.

**11.3** Результат измерения массовой концентрации винилацетата в воздушных вытяжках представляют в форме:

«Массовая концентрация винилацетата в воздушной вытяжке \_\_\_\_\_, составила  $(\bar{X} \pm U)$  мг/м<sup>3</sup>,  $k = 2$ ,  $P = 95\%$ »,

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации винилацетата, мг/м<sup>3</sup>;

$U$  – расширенная неопределенность, мг/м<sup>3</sup>, при коэффициенте охвата  $k = 2$  и вероятности охвата 0,95, рассчитывается по формуле (7)

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

**11.4** Если полученное среднее арифметическое значение массовых концентраций винилацетата в водных и воздушной вытяжках  $\bar{X}$ , мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>), 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 винилацетата в водных и воздушной вытяжках, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>), (таблица 1);

$(C_{max})$  – верхняя граница диапазона измерения массовой концентрации винилацетата в водных и воздушной вытяжках, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>), (таблица 1).

## 12 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности получаемых результатов измерений осуществляют на основе:

- контроля результатов измерений, полученных в условиях повторяемости;
- контроля правильности результатов измерений;
- 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 единичных результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов двух измерений, полученных в условиях повторяемости, рассчитанное по (6), мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$r$  – 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.

Контроль результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, осуществляется с периодичностью,

установленной в руководстве по качеству лаборатории, но не реже 1 раза в год или при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (возникновении спорной ситуации между лабораториями, проведении инспекционного контроля).

Для реализации условий промежуточной прецизионности предположительно идентичные образцы анализируются двумя операторами, причем каждый из них работает в условиях повторяемости. Результаты полученные каждым из операторов обрабатываются согласно разделу 11 настоящей методики 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

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

где  $X_{1(ГО)}$ ,  $X_{2(ГО)}$  – значения единичных результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$\bar{X}_{(ГО)}$  – среднее арифметическое результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$R_{I(ГО)}$  – предел промежуточной прецизионности, %, значение которого приведено в таблице 1.

Результаты измерений должны быть получены с изменяющимися факторами «время» и «персонал, выполняющий измерения».

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

### 12.1.3 Контроль правильности результатов измерений

Контроль правильности результатов осуществляется с периодичностью, установленной процедурой внутреннего лабораторного контроля лаборатории, при смене реактивов, изменении условий проведения измерений, после ремонта оборудования, при освоении методики персоналом, выполняющим измерения.

Контроль правильности результатов измерений в водных вытяжках проводят путем анализа проб с известным значением массовой концентрацией винилацетата 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (проба с добавкой). Контроль правильности результатов измерений в воздушной вытяжке проводят путем анализа проб с известным значением массовой концентрацией винилацетата 0,075 мг/м<sup>3</sup> (проба с добавкой).

Результат контроля правильности считается удовлетворительным, если выполняется следующее условие

$$\frac{|1 - \overline{Rec}|}{U(Rec)} \leq t(P, f), \quad (12)$$

где  $\overline{Rec}$  – средняя степень извлечения винилацетата из двух проб с добавкой, найденная по формулам (13) и (14), %;

$U(Rec)$  – абсолютная стандартная неопределенность извлечения винилацетата из водных и воздушной вытяжках:

Абсолютная стандартная неопределенность извлечения в водных вытяжках  $U(Rec) = 0,0468$ .

Абсолютная стандартная неопределенность извлечения в воздушных вытяжках  $U(Rec) = 0,0738$ .

$t(P, f)$  – табличное значение критерия Стьюдента,  $t(0,05;1) = 12,706$ .

В каждой из двух проб с добавкой величину степени извлечения  $Rec_i$  получают по формуле

$$Rec_i = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (13)$$

где  $P_i$  – результат единичного определения массовой концентрации винилацетата в пробе с добавкой, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$P_0$  – массовая концентрация винилацетата в пробе без добавки, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$\gamma$  – массовая концентрация вещества, внесенного в образец для исследования, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>).

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Разработчики:

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований  
Химик  
Ведущий химик  
Младший научный сотрудник

Т.П. Крымская  
Д.В. Чеботкова  
И.М. Капелько  
К.С. Лебединская

СОГЛАСОВАНО



Заместитель директора по научной  
работе государственного предприятия  
«НПЦГ»

\_\_\_\_\_ Е. В. Дроздова  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

## Приложение А (обязательное)

### Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках

**А.1 Измерительная задача:** измерение массовой концентрации винилацетата в диапазоне от 0,10 до 0,50 мг/дм<sup>3</sup> в водных средах, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, (далее – образцов) методом газовой хроматографии

Измерение массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках согласно методике измерений включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе;
- подготовка проб к измерениям;
- хроматографирование на газовом хроматографе с ДРП, капиллярной колонкой и ПИД.

**А.2 Математическая модель измерения** массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, с учетом оценки прецизионности и оценки смещения метода

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

где  $C$  – массовая концентрация винилацетата, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

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

$Rec$  – смещение (степень извлечения) метода в относительных единицах, значение оценки.

Значение оценки поправочных множителей  $F$  предполагают равным 1.

Перечень входных величин для оценки суммарной стандартной неопределенности при измерении массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках представлен в таблице А.1.

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

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

### Продолжение таблицы А.1

Величина	Единица величины	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные проведением измерений		
$C$	мг/лм <sup>3</sup>	массовая концентрация винилацетата, найденная по градуировочной характеристике

### А.3 Анализ входных величин

Расчет неопределенности измерений проводят в соответствии с СТБ ИСО 5725-6, ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, [14], [15], [16].

Исходя из модели измерений и анализа измерительной процедуры, можно выделить следующие источники неопределенности массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках:

- неопределенность, обусловленная пробоотбором и пробоподготовкой;
- неопределенность, обусловленная построением градуировочного графика;
- неопределенность, обусловленная случайными факторами (фактор повторяемости).

#### А.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:

– массовая концентрация винилацетата в растворе, найденная по градуировочной характеристике,  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>.

Анализ входных величин, источником которых является процедура проведения измерений, представлен в таблице А.2.

Таблица А.2 – Анализ входных величин, связанных с проведением измерений

Входная величина	Определение или описание
Массовая концентрация винилацетата, найденная по градуировочной характеристике, $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности: А Вид распределения: нормальный Значение оценки: $C$ , мг/дм <sup>3</sup> Суммарная стандартная неопределенность: обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика

Значение массовой концентрации винилацетата в растворе  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>, определяется по градуировочной характеристике, поэтому ее неопределенность обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика. К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, можно отнести следующие:

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

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

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

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

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

$N$  – количество градуировочных растворов (точек на графике).

Оценивание неопределенности приписанного значения массовых концентраций винилацетата в  $i$ -ом градуировочном растворе проводим следующим образом:

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{осн}})}{V_{\text{осн}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{раб}})}{V_{\text{раб}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{гр}})}{V_{\text{гр}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{A.3})$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы навески винилацетата, взятой для приготовления основного раствора, мг;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного раствора, мг;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата, используемом для приготовления основного раствора, %;

$w$  – содержания винилацетата в реактиве, %;

$u(V_{\text{осн}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{осн}}$  – объем основного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_1)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{раб}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{раб}}$  – объем рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_2)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, взятого для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объема аликвоты рабочего раствора, взятого для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{гр}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора см<sup>3</sup>;

$V_{\text{гр}}$  – объем  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_3)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

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

$$u(C, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{N}\right)^2}. \quad (\text{A.4})$$

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

$$u(C, y)/C = S_{x(\text{отн})}, \quad (\text{A.5})$$

где  $S_{xj(\text{отн})}$  – относительное стандартное отклонение для массовой концентрации винилацетата в растворе  $j$ -ого уровня  $S_{xj(\text{отн})}$

$$S_{xj(\text{отн})} = \frac{S_{xj}}{x_j}, \quad (\text{A.6})$$

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 винилацетата в градуировочном растворе.

Суммарную относительную стандартную неопределенность градуировочной характеристики вычисляют по формуле

$$u_{zp} = \sqrt{u(C, x_i)^2 + u(C, y_i)^2}. \quad (\text{A.7})$$

### **А.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением**

Учитывая, что результат измерения получают усреднением результатов двух параллельных измерений, оценку относительной стандартной неопределенности  $u_{Frep}$ , %, рассчитывают по формуле

$$u_{Frep} = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.8})$$

где  $\sigma_r$  – показатель повторяемости, %

Стандартная неопределенность, обусловленная смещением метода при извлечении винилацетата,  $u(Rec)/Rec$ , мг/дм<sup>3</sup>, равна

При  $t > t_{crit}$  неопределенность извлечения вычисляли по формуле

$$u(Rec) = \sqrt{\left(\frac{|1 - Rec|}{t_{crit}}\right)^2 + u(Rec)^2}, \quad (\text{A.9})$$

при  $t < t_{crit}$  неопределенность извлечения вычисляли по формуле

$$u(Rec) = \frac{t_{crit} \cdot u(\overline{Rec})}{1,96}. \quad (A.10)$$

где при  $P_o = 0$  расчет стандартной неопределенности степени извлечения винилацетата  $u(Rec)$  проводили по формуле

$$u\overline{Rec} = \overline{Rec} \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{осн})}{V_{осн}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{раб})}{V_{раб}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{пр})}{V_{пр}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{P})}{\overline{P}}\right)^2}, \quad (A.11)$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы навески винилацетата, взятой для приготовления основного раствора, мг;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного раствора, мг;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата, используемом для приготовления основного раствора, %;

$w$  – содержание винилацетата в реактиве, %

$u(V_{осн})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{осн}$  – объем основного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_1)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$u(V_{раб})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{раб}$  – объем рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_2)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, взятого для добавки, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объема аликвоты рабочего раствора, взятого для добавки, см<sup>3</sup>;

$u(V_{пр})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления пробы с добавкой, см<sup>3</sup>;

$V_{пр}$  – объем пробы с добавкой, см<sup>3</sup>;

$u(V_3)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$u(\overline{P})$  – неопределенность измеренной массовой концентрации винилацетата в пробах с добавкой, мг/дм<sup>3</sup>:

$$u(\overline{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=16} (\overline{P} - P_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (A.12)$$

### **А.3.3 Составляющие неопределенности, обусловленная пробоотбором и пробоподготовкой**

Входные величины, связанные с пробоподготовкой:

– объем пробы, взятый для анализа,  $V_3$ , см<sup>3</sup>.

Влиянием колебания температуры в лаборатории в пределах  $\pm 5$  °С (в соответствии с методикой измерений [1]) и объемным расширением жидкости

пренебрегаем, так как эти вклады в значение стандартной неопределенности незначительны.

Анализ входных величин, источником которых являются процедуры пробоподготовки, представлен в таблице А.3.

**Таблица А.3 – Анализ входных величин, источником которых является процедура пробоподготовки**

Входная величина	Анализ входной величины
Объем пробы, взятый для анализа $V_3$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольный Значение оценки: $V_3 = 10$ см <sup>3</sup> Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,1$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность $u(V_3) = \frac{\Delta V_3}{\sqrt{6}}$ Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(V_3)}{V_3} = \frac{\Delta V_3}{V_3 \sqrt{6}} = \frac{0,1}{10 \sqrt{6}} = 0,00408$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допустимых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной, по ГОСТ 29227-91, номинальной вместимостью 10 см <sup>3</sup> , предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,1$ см <sup>3</sup>	

#### **А.4 Результаты наблюдений**

В качестве образцов для исследования методики измерений используют:

- градуировочные растворы с различной массовой концентрацией винилацетата для установления градуировочных характеристик;
- модельные пробы водных вытяжек с внесенным раствором точной массовой концентрации винилацетата для установления показателей прецизионности и правильности;

##### **А.4.1 Результаты наблюдений при построении градуировочного графика**

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно [17].

Зависимость площади пика, устанавливаемой хроматографом, от массовой концентрации винилацетата в растворе, характеризуется прямой

$$y = a + bx, \quad (\text{A.13})$$

где  $y$  – площадь пика, установленная хроматографом для массовой концентрации винилацетата в градуировочном растворе, pA·min;  
 $x$  – массовая концентрация винилацетата в градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{A.14})$$

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{A.15})$$

где  $N$  – общее количество исследований,  $N = 25$ ;

$x_i$  – приписанное значение массовой концентрации винилацетата в  $i$ -том градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$y_i$  – площади хроматографического пика для  $i$ -го градуировочного раствора.

Относительное стандартное отклонение для массовых концентраций винилацетата в растворе  $j$ -ого уровня  $S_{xj(\text{отн})}$

$$S_{xj(\text{отн})} = \frac{S_{xj}}{x_j}, \quad (\text{A.16})$$

где  $S_{xj}$  – стандартное отклонение значения массовой концентрации винилацетата в растворе для  $j$ -ого уровня, мг/дм<sup>3</sup>, проводится по формуле

$$S_{xj} = \frac{S_o}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{p} + \frac{(c_j - \bar{c})^2}{\sum c_j^2 - (\sum c_j)^2 / N}}, \quad (\text{A.17})$$

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

$$S_o = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_j)^2}{N - 2}}, \quad (\text{A.18})$$

где  $y_j$  – расчетное значение площади хроматографического пика для  $i$ -го градуировочного раствора, полученное по уравнению (A.13).

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

По результатам внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости определяют относительный показатель повторяемости  $\sigma_r, \%$ .

$$\sigma_r, \% = \frac{S_r}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (\text{A.19})$$



где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое результатов измерений массовой концентрации винилацетата, полученных в условиях повторяемости, мг/дм<sup>3</sup>;

$S_r$  – стандартное отклонение повторяемости, мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (X_{ij1} - X_{ij2})^2}{2p}, \quad (\text{A.20})$$

где  $X_{i1}$ ,  $X_{i2}$  – результаты измерений, полученные в условиях повторяемости, мг/дм<sup>3</sup>;

$p$  – общее число измерений.

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

– величину степени извлечения метода,  $Rec$ , получали по формуле

$$Rec_i = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (\text{A.21})$$

где  $P_i$  – результат единичного определения массовой концентрации винилацетата в пробе с добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$P_0$  – массовая концентрация винилацетата в пробе без добавки, мг/дм<sup>3</sup>;

$\gamma$  – массовая концентрация винилацетата, внесенного в пробу, мг/дм<sup>3</sup>.

Устанавливали среднюю степень извлечения по формулам

$$\overline{Rec} = \frac{(\bar{P} - P_0)}{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} Rec_i}{n}, \quad (\text{A.22})$$

где  $\bar{P}$  – среднее арифметическое результатов определения массовой концентрации винилацетата в пробах, мг/дм<sup>3</sup>, определяют по формуле

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} P_i}{n}, \quad (\text{A.23})$$

где  $n$  – число измеренных проб с добавкой ( $n = 16$ ).

## **А.5 Корреляция**

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

## **А.6 Коэффициенты чувствительности**

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

## **А.7 Бюджет неопределенности**

Относительная суммарная стандартная суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации винилацетата в водной вытяжке находится в соответствии с законом распространения неопределенностей через относительные стандартные неопределенности влияющих величин

$$u_c = \sqrt{(u_{Frep})^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(Rec)}{Rec}\right)^2 + (u_{st})^2 + (u_{zp})^2}, \quad (A.24)$$

Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках представлен в таблице А.4

**Таблица А.4 – Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках**

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %	
Винилацетат	Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	A	$u_{Frep}$	5,1
	Смещение (извлечение)	A	$\frac{u(Rec)}{Rec}$	4,7
	Построение и использование градуировочной характеристики	A	$u_{zp}$	10,6
	Объем пробы, взятый для анализа, $V_3, \text{см}^3$	B	$\frac{u(V_3)}{V_3}$	0,4
	Стандарт винилацетата		ust	0,7
	Суммарная стандартная неопределенность*		$u_c$	12
	Расширенная неопределенность ( $k = 2$ )		$U$	25
	*Суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле: $u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$			

### А.8 Расширенная неопределенность

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

$$U(X) = k \cdot \frac{u(X)}{X} = 2 \cdot \frac{u(X)}{X} \quad (A.25)$$

## Приложение Б (обязательное)

### Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке

**Б.1 Измерительная задача:** Измерительная задача: измерение массовой концентрации винилацетата в диапазоне от 0,075 до 0,300 мг/м<sup>3</sup> в воздушной вытяжке из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата (далее – образцов), методом газовой хроматографии.

Измерение массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке согласно методике измерений включает следующие операции:

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

**Б.2 Математическая модель измерения** массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, с учетом оценки прецизионности и оценки смещения метода

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

где  $G$  – масса винилацетата в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

$V_0$  – объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>;

$F$  – поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации, в относительных единицах, значение оценки 1;

$Rec$  – степень извлечения, в относительных единицах, значение оценки 1.

Перечень входных величин для оценки суммарной стандартной неопределенности при измерении массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке представлен в таблице Б.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		

### Продолжение таблицы Б.1

Величина	Единица измерения	Определение или описание
$V_0$	дм <sup>3</sup>	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 винилацетата, найденная по градуировочной характеристике

### Б.3 Анализ входных величин

Расчет неопределенности измерений проводили в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, СТБ ИСО 5725-6, [14], [15], [16].

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

- 1) объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>;
- 2) градуировочная характеристика, т.е. случайные колебания при измерении площадей пиков, которые оказывают влияние как на отклики при проведении градуировки, так и на измеряемый отклик  $G$ ;
- 3) градуировочная характеристика, т.е. случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массы винилацетата в градуировочных растворах;
- 4) возможные расхождения между параллельными определениями (фактор сходимости,  $F_{cx}$ );

Повторяемость необходимо учесть в уравнении модели измерений в виде поправочного множителя (п. 5.1 и п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6).

- 5) смещение метода измерений.

#### Б.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором

Входные величины, связанные с пробоотбором:

– объем отобранного воздуха,  $V_0$ , дм<sup>3</sup>.

Анализ входных величин, источником которых являются процедура пробоотбора, представлен в таблице Б.2

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

Входная величина	Анализ входной величины
Объем воздуха, отобранный для анализа $V$ , дм <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольный Значение оценки для диапазона: $V = 2,5$ дм <sup>3</sup> Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V_0)}{V_0} = \sqrt{\frac{u^2(v)}{v^2} + \frac{u^2(\tau)}{\tau^2}}$ где $V = v \cdot \tau$ $v$ – объемный расход воздуха, дм <sup>3</sup> /мин $\tau$ – время отбора, мин.
Объемный расход воздуха $v$ , дм <sup>3</sup> /мин	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный. Значение оценки $v = 0,1$ дм <sup>3</sup> /мин Интервал, в котором находится значение входной величины: $\Delta_v = \pm 5$ % Стандартная неопределенность: $u(v) = \frac{\Delta_v \cdot v_n}{100 \cdot \sqrt{3}}$ $v_n = 0,20$ дм <sup>3</sup> /мин. Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(v)}{v}$
Составляющую стандартной неопределенности, связанную с объемным расходом, определяют на основании информации о пределах допускаемой погрешности средства измерений объемного расхода $\pm 5$ %, диапазон измерений от 0,02 дм <sup>3</sup> /мин до 0,20 дм <sup>3</sup> /мин	
Время отбора воздуха $\tau$ , мин	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: $\tau = 25$ мин. Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5$ % Стандартная неопределенность: $u(\tau) = \frac{\Delta_\tau \cdot \tau_n}{100 \cdot \sqrt{3}}$ Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(\tau)}{\tau}$
Составляющая стандартной неопределенности, связанная с временем отбора, будет определяться на основании информации о пределах основной относительной погрешности измерения времени $\pm 0,5$ % пробоотборника воздуха	

### Б.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:

– масса винилацетата, 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**

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

Значение массы винилацетата  $G$ , мкг, определяется по градуировочной характеристике, поэтому его неопределенность обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика. К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, можно отнести следующие:

– случайные эффекты, результатом которых являются неопределенности приписанных исходных значений массы винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$  градуировочных растворов;

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

Неопределенность  $u(G, x_i)$  массы винилацетата в пробе из-за неопределенности значения массы винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$   $i$ -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 винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$   $i$ -го градуировочного раствора, мкг;

$N = 5$  – количество градуировочных растворов (точек на графике).

Оценивание неопределенности приписанного значения содержания винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$   $i$ -ого градуировочного раствора проводим следующим образом

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{осн}})}{V_{\text{осн}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + 2 \left(\frac{u(V_{\text{зр}})}{V_{\text{зр}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_B)}{V_B}\right)^2} \quad (\text{Б.3})$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы винилацетата, взятого для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного градуировочного раствора, г;  
 $u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве, %;  
 $w$  – содержание винилацетата в реактиве, %;  
 $u(V_{\text{осн}})$  – стандартная неопределенность объема основного градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{осн}}$  – объем основного градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;  
 $u(V_i)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного градуировочного раствора, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;  
 $V_i$  – объем аликвоты основного градуировочного раствора, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;  
 $u(V_{\text{сп}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{сп}}$  – вместимость мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора (объем  $i$ -ого градуировочного раствора), см<sup>3</sup>;  
 $u(V_B)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента), см<sup>3</sup>;  
 $V_B$  – объем раствора пробы, (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента), см<sup>3</sup>;

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

$$u(G, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{u(x_i)}{N} \right)^2}, \quad (\text{Б.4})$$

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

$$\frac{u(G, y)}{G} = S_{x(\text{омн})}, \quad (\text{Б.5})$$

где  $S_{xj(\text{омн})}$  – относительное стандартное отклонение для массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора  $j$ -ого уровня

$$S_{xj(\text{омн})} = \frac{S_{xj}}{x_j}, \quad (\text{Б.6})$$

В качестве составляющих неопределенности, обусловленных построением градуировочного графика  $\left( \frac{u(G, x)}{G} \right)$  и  $\left( \frac{u(G, y)}{G} \right)$ , принимают максимальные из значений, полученных для каждого уровня массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора.

Суммарную относительную стандартную неопределенность градуировочной характеристики вычисляли по формуле

$$u_{ep} = \sqrt{\left(\frac{u(G, x)}{G}\right)^2 + \left(\frac{u(G, y)}{G}\right)^2} \quad (\text{Б.7})$$

### 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

$$u_{Fr} = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}}, \quad (\text{Б.8})$$

где  $\sigma_r$  – относительное стандартное отклонение повторяемости, %.

Стандартная неопределенность степени извлечения винилацетата,  $u(Rec)$ , равна

$$u(Rec) = \frac{t_{crit} \cdot u(\overline{Rec})}{1,96}, \quad (\text{Б.9})$$

где  $\overline{Rec}$  при  $P_o = 0$  расчет стандартной неопределенности степени извлечения  $u(Rec)$  проводили по формуле

$$u(\overline{Rec}) = \overline{Rec} \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{осн})}{V_{осн}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{эп})}{V_{эп}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_B)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (\text{Б.10})$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы винилацетата, взятого для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве, %;

$w$  – содержание винилацетата в реактиве, %;

$u(V_{осн})$  – стандартная неопределенность объема основного градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_{осн}$  – объем основного градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_i)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного градуировочного раствора, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_i$  – объем аликвоты основного градуировочного раствора, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;



$u(V_{zp})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_{zp}$  – вместимость мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора (объем  $i$ -ого градуировочного раствора), см<sup>3</sup>;

$u(V_B)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента), см<sup>3</sup>;

$V_B$  – объем раствора пробы, (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента), см<sup>3</sup>;

$u(\bar{P})$  – неопределенность измеренной концентрации винилацетата в образцах для исследования с добавками, мг/м<sup>3</sup>;

$$u(\bar{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=16} (\bar{P} - P_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (\text{Б.11})$$

$u(V)$  – стандартная неопределенность, объема воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям  $V$ , дм<sup>3</sup>

$V$  – объем отобранного воздуха.

#### **Б.4 Результаты наблюдений**

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) методики измерения были использованы:

– градуировочные растворы с различной массой винилацетата в растворе для установления градуировочных характеристик;

– модельные пробы воздушных вытяжек для установления показателей прецизионности;

– модельные пробы воздушных вытяжек, с внесенным раствором точной массы винилацетата, для оценки показателя правильности.

##### **Б.4.1 Результаты наблюдений при построении градуировочного графика**

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно [17].

Зависимость площади пика, устанавливаемой хроматографом, от массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, характеризуется прямой

$$y = a + bx, \quad (\text{Б.12})$$

где  $y$  – площадь пика, установленная хроматографом для массы в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, мВ·с;

$x$  – масса винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, мкг;

$a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{Б.13})$$

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{Б.14})$$

где  $N$  – общее количество исследований,  $N = 25$ ;

$x_i$  – приписанное значение массы винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$   $i$ -го градуировочного раствора, мкг;

$y_i$  – площадь пика  $i$ -го градуировочного раствора, мВ·мин.

Относительное стандартное отклонение массы винилацетата в градуировочном растворе  $j$ -ого уровня  $S_{xj(\text{отн})}$

$$S_{xj(\text{отн})} = \frac{S_{xj}}{x_j} \cdot 100 \%, \quad (\text{Б.15})$$

где  $S_{xj}$  – стандартное отклонение значения массы винилацетата в растворе  $j$ -ого уровня мкг.

При  $t_a > t_{\text{табл}}$ :

$$S_{xj} = \frac{S_0}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{y_j^{-2}}{b^2 \sum x_j^2}}, \quad (\text{Б.16})$$

где  $S_0$  – остаточное стандартное отклонение между экспериментальными и расчетными значениями площади пиков.

При  $t_a \leq t_{\text{табл}}$ :

$$S_{xj} = \frac{S_{o\_исп}}{b_{исп}} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{y_j^2}{b_{исп}^2 \sum x_i^2}}, \quad (\text{Б.17})$$

где  $S_{o\_исп}$  – остаточного стандартного отклонения между результатами экспериментальных данных относительно построенной прямой.

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

при  $t_a > t_{\text{табл}}$ :

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_j)^2}{N - 1}}, \quad (\text{Б.18})$$

где  $y_i$  – площадь пика  $i$ -го градуировочного раствора, мВ·с.;

$y_j$  – расчетное значение площади пика для градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика  $j$ -ого уровня, полученное по уравнению (Б.12), мВ·с.

при  $t_a \leq t_{табл}$  :

$$S_{0_{уч}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{учj})^2}{N-1}}, \quad (Б.19)$$

где  $y_{учj}$  – расчетное значение площади пика для градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика  $j$ -ого уровня, 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  $\sigma_r$ , %

$$\sigma_r, \% = \frac{S_r}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (Б.20)$$

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, мг/м<sup>3</sup>;

$S_r$  – стандартное отклонение повторяемости, мг/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (X_{ij1} - X_{ij2})^2}{2p}, \quad (Б.21)$$

где  $X_{i1}$ ,  $X_{i2}$  – результаты измерений, полученные в условиях повторяемости, мг/м<sup>3</sup>;

$p$  – общее число измерений.

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

– величину степени извлечения метода,  $Rec$ , получали по формуле

$$Rec_i = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (Б.22)$$

где  $P_i$  – результат единичного определения массовой концентрации винилацетата в пробе с добавкой, мг/м<sup>3</sup>;

$P_0$  – массовая концентрация винилацетата в пробе без добавки, мг/м<sup>3</sup>;

$\gamma$  – массовая концентрация вещества, внесенного в образец для исследования, мг/м<sup>3</sup>.

Устанавливали среднюю степень извлечения по формулам

$$\overline{Rec} = \frac{(\bar{P} - P_0)}{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^n Rec_i}{n}, \quad (Б.23)$$

где  $\bar{P}$  – среднее арифметическое результатов определения массовой концентрации вещества в образцах для исследования, мг/м<sup>3</sup>, определяют по формуле

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} P_i}{n}, \quad (\text{Б.24})$$

где  $n$  – число измеренных проб с добавкой.

### 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 винилацетата в воздушной среде

$$u_c = \sqrt{(u_{Fr})^2 + (u_n)^2 + \left(\frac{u(Rec)}{Rec}\right)^2 + (u_{zp})^2 + (u_{st})^2}, \quad (\text{Б.25})$$

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

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %	
Винилацетат	Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	A	$u_{Fr}$	3,0
	Отбор пробы	B	$u_n$	5,8
	Смещение (извлечение)	A	$\frac{u(Rec)}{Rec}$	7,8
	Построение и использование градуировочной характеристики	A	$u_{zp}$	5,9
	Стандарт винилацетата		$u_{st}$	0,7
	Суммарная стандартная неопределенность*		$u_c$	12
	Расширенная неопределенность ( $k = 2$ )		$U$	24

### Б.8 Расширенная неопределенность

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

$$U(X) = k \cdot \frac{u(X)}{X} = 2 \cdot \frac{u(X)}{X} \quad (\text{Б.26})$$

## Библиография

[1] Правила разработки и применения методик (методов) измерений, утвержденные постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 23.04.2021 № 44.

[2] Методические рекомендации по оформлению методик (методов) измерений, утвержденные постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 01.06.2021 № 61

[3] Положение о допуске единиц величин к применению в Республике Беларусь, утвержденные постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 24.11.2020 № 673.

[4] Отчет по результатам проведения исследований по оцениванию рабочих характеристик методики (метода) измерений (включая показатели точности измерений) «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах» Методика измерений методом газовой хроматографии / разраб.: Т. П. Крымская [и др.]; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2023. – 73 с.

[5] ЦАРЯ.2772.001 РЭ Термогигрометр ИВА-6А, ИВА-6Н. Руководство по эксплуатации.

[6] ТУ 0271-001-45905715-2016 Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый)

[7] Гигиенический норматив «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны»: утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 92 от 11.10. 2017.

[8] 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.

[9] Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами : инструкция 2.3.3.10-15-64-2005. – Введ. 01.03.2006. – Минск, 2005. – 98 с.

[10] Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля (водные вытяжки) [Электронный ресурс] : ГОСТ 25779-90. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/73/7386.pdf>. – Дата доступа: 20.09.2022.

[11] Гигиеническая оценка тканей, одежды и обуви : Инструкция 1.1.10-12-96-2005. – Введ. 01.03.2006. – Минск, 2005. – 20 с.

[12] Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек : МУК 4.1/4.3.2038-05. – Введ. 2006-04-01. – М., 2006. – С. 8–9.

[13] Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей : инструкция по применению № 016-1211. – Введ. 2011–12–15. – Минск, 2011. – 26 с.

[14] 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.

[15] Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие / Н.Ю. Ефремова, С.А. Качур. – Минск, 2006. – 60 с.

[16] 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.

[17] Физико-химические методы анализа: практ. Руководство / под ред. В. Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 373 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики измерений «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»**  
**Часть 1**



Министерство здравоохранения Республики Беларусь

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»  
(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НПЦГ»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
государственного предприятия  
«НПЦГ»

\_\_\_\_\_ С.И. Сычик  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023г.

### ОТЧЕТ

**по результатам проведения исследований по оцениванию  
рабочих характеристик (включая показатели точности измерений)  
методики измерений  
«МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВЫДЕЛЯЕМОГО  
ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА, В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ.  
Методика измерений методом газовой хроматографии»**

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора по научной  
работе государственного  
предприятия «НПЦГ»

\_\_\_\_\_ Е.В. Дроздова  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023г.

Разработчики:

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований  
Младший научный сотрудник лаборатории  
хроматографических исследований  
Ведущий химик лаборатории  
хроматографических исследований  
Химик лаборатории  
хроматографических исследований

Т.П. Крымская  
К.С. Лебединская  
И.М. Капелько  
Д.В. Чеботкова

Минск, 2023

**Часть 1**  
**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВЫДЕЛЯЕМОГО**  
**ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ**  
**НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА, В ВОДНЫХ СРЕДАХ.**  
Методика измерений методом газовой хроматографии

## СОДЕРЖАНИЕ

1 Измерительная задача .....	124
2 Нормативные ссылки .....	124
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	125
4 Процедуры и этапы аттестации методики измерений.....	127
5 Расчет градуировочной характеристики .....	127
6 Предел обнаружения, предел количественного определения.....	131
7 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) методики измерений.....	132
8 Оценивание показателя правильности .....	137
9 Алгоритм оценивания неопределенности измерений .....	141
10 Выводы .....	154

## 1 Измерительная задача

1.1 Цель исследований – установление рабочих характеристик методики измерений «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии» [1].

1.2 Измерительная задача: измерение массовой концентрации винилацетата газохроматографическим методом в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> в водных средах из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата.

1.3 Измерения массовой концентрации винилацетата в водных средах, согласно методике измерений, включает следующие операции:

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

Выполнение измерений и условия измерений по методике измерений [1].

## 2 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее – ТНПА):

СТБ ISO 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 ISO 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;

СТБ 17.13.05-19-2010/ISO/TS 13530:2009. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество воды. Руководство по аналитическому контролю при проведении химических и физико-химических испытаний воды.

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;

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 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

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 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

ГОСТ ISO 3696-2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля;

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья.

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

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

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

СТБ ISO/IEC Guide 98-4-2019 Неопределенность измерений. Часть 4. Роль неопределенности измерений при оценке соответствия;

### **3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы**

#### Средства измерений

Газовый хроматограф «TRACE 1310», оснащенный двумя ПИД, линейный динамический диапазон не менее  $10^7$ , ДРП «TriPlus 300», предел допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала (высот и времен удерживания хроматографических пиков) при работе с дозатором 2 %, программное

Thermo Fisher  
Scientific, США

обеспечение «Chromeleon», версия не ниже 7.2.

Весы лабораторные электронные специального класса точности AS220/X, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 0,0005$  г, с пределом взвешивания 220 г

ГОСТ OIML R 76-1

Термогигрометр цифровой с диапазоном измерений температуры от 0 °С до плюс 60 °С и абсолютной погрешностью не более  $\pm 0,3$  °С, с диапазоном измерений относительной влажности от 0 % до 98 %, с абсолютной погрешностью не более  $\pm 3$  %, диапазоном измерений давления от 525 до 825 гПа, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 1,9$  гПа

[2]

Вспомогательные устройства и лабораторная посуда

Кварцевая капиллярная колонка ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20М, толщиной 1,0 мкм, диаметр каркаса 7 дюймов

«Phenomenex»

Кварцевая капиллярная колонка DB – 624 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – 6% цианопропилфенил – 94% диметилполисилоксан толщиной 3,0 мкм, диаметр каркаса 5 дюймов

«Agilent Technologies»

Виалы для парофазного анализа, вместимостью 20 см<sup>3</sup>, с винтовыми магнитными крышками и септами силикон/тефлон

Thermo Scientific (США)

Колба мерная 2-100-2, 2-10-2, 2-50-2

ГОСТ 1770

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

ГОСТ 29227-91

Система для деионизации воды Barhstead Easy

«Thermo Scientific», США

Pure II

ЗАО «АТЛАНТ», РБ

Холодильник MXM-1806-21

Реактивы и материалы

Винилацетат аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % согласно сертификату анализа ( $U_{sr}=0,7$  %)

«LGC Standard», Германия

Натрий серноокислый безводный, х.ч.

ГОСТ 4166

Этиловый спирт

ГОСТ 5962

Воздух сжатый

ГОСТ 17433

Водород технический

ГОСТ 3022

Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый) марки «6.0» (99,9999%)

[3]

Азот газообразный, о.с.ч., с объемной долей  
основного вещества не менее 99,996 % в баллонах с  
редуктором

ГОСТ 9293

Вода второй степени чистоты

ГОСТ ISO  
3696-2013

#### 4 Процедуры и этапы аттестации методики измерений

При метрологической аттестации методики измерений устанавливались показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) определялись в соответствии с п. 7 СТБ ISO 5725-2. Определение смещения осуществлялось согласно п. 5 СТБ ISO 5725-4. Параметры градуировочной характеристики рассчитывались методом наименьших квадратов (МНК) [4].

В качестве средств аттестации методики (образцов для исследования) измерения использовали:

- градуировочные растворы с различной массовой концентрацией винилацетата для установления градуировочных характеристик;
- модельные пробы водных вытяжек с внесенным раствором точной массовой концентрации винилацетата для установления показателей прецизионности и правильности;

Относительная расширенная неопределенность измерений массовой концентрации винилацетата в водных средах по настоящей методике измерений получена путем анализа значений неопределенности измерений согласно алгоритму, разработанному по СТБ ИСО 5725-6, ГОСТ 34100.3, [5], [6], [7] на основании возможных значений влияющих величин при использовании средств измерений и вспомогательных устройств согласно п. 3.1 и п. 3.2.

#### 5 Расчет градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе, готовили пять серий градуировочных растворов по пяти значениям массовой концентрации винилацетата по всему диапазону определяемых массовых концентраций.

Расчет градуировочной характеристики проводили МНК [4].

Зависимость площади пика, устанавливаемой хроматографом, от массовой концентрации винилацетата в растворе, характеризуется прямой

$$y = a + bx, \quad (1)$$

где  $y$  – площадь пика, установленная хроматографом для массовой концентрации винилацетата в градуировочном растворе,  $\text{pA} \cdot \text{min}$ ;

$x$  – массовая концентрация винилацетата в градуировочном растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями

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

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (3)$$

где  $N$  – общее количество измерений,  $N = 25$ ;

$x_i$  – приписанное значение массовой концентрации винилацетата в  $i$ -том градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$y_i$  – площади хроматографического пика для  $i$ -го градуировочного раствора.

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

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_j)^2}{N - 2}}, \quad (4)$$

где  $y_j$  – расчетное значение площади хроматографического пика для  $i$ -го градуировочного раствора, полученное по уравнению (1).

Проверку значимости коэффициента  $a$  проводили по статистическому критерию Стьюдента:

$$t_a = \frac{|a|}{S_a}, \quad (5)$$

где расчет стандартного отклонения значения коэффициента регрессии  $a$  производится по формуле:

$$S_a = S_0 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}}. \quad (6)$$

Полученное значение  $t_a$  сравниваем с коэффициентом Стьюдента:  $t_{мабл} = 2,069$  при доверительной вероятности 95 % и числе степеней свободы  $f = N - 2 = 25 - 2 = 23$ .

При  $t_a > t_{мабл}$  делается заключение о значимости коэффициента  $a$ .

Расчет стандартного отклонения  $S_{xj}$ , мг/дм<sup>3</sup>, для  $j$ -ого уровня значения массовой концентрации винилацетата в растворе проводится по формуле

$$S_{xj} = \frac{S_o}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{p} + \frac{(c_j - \bar{c})^2}{\sum c_j^2 - (\sum c_j)^2 / N}}, \quad (7)$$



где  $N$  – количество градуировочных растворов ( $N = 5$ );  
 $p$  – количество повторных измерений каждого градуировочного раствора ( $p = 5$ );  
 $c_i$  – концентрация градуировочных растворов одного  $j$ -ого уровня;  
 $\bar{c}$  – среднее арифметическое значение всех  $c_i$ .  
Значение стандартного отклонения  $S_b$  рассчитывали по формуле

$$S_b = \sqrt{\frac{N \times S_0^2}{N \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (8)$$

Относительное стандартное отклонение для массовых концентраций винилацетата в растворе  $j$ -ого уровня  $S_{xj(отн)}$

$$S_{xj(отн)} = \frac{S_{xj}}{x_j}, \quad (9)$$

Относительное значение стандартного отклонения концентрации  $j$ -ого уровня  $S_{x(\% отн)}$  в случае при  $t_a > t_{табл}$  и  $t_a \leq t_{табл}$  рассчитывается по формуле:

$$S_{x(\% отн)} = \frac{S_{xj}}{x_j} \times 100\%,$$

(10)

Результаты исследований приведены на рисунке 1 и в таблице 1–2.

Таблица 1 – Исходные данные для построения градуировочного графика (массовые концентрации винилацетата, площадь пика), стандартные отклонения

№		Массовая концентрация $x_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	Площадь хроматографического пика			Стандартное отклонение		
			измеренная $y_i$	средняя $y_{срj}$	расчетное значение по формуле (1) $Y_i$	абсолютное $S_{xj}$	относительное $S_{xj(отн)}$	
уровня j	серии i	1	0,10	0,2155	0,2098	0,2066	0,0104	10,4
		2	0,10	0,2096				
		3	0,10	0,2031				
		4	0,10	0,2019				
		5	0,10	0,2192				
1	2	1	0,20	0,3397	0,3349	0,3425	0,0104	5,2
		2	0,20	0,3423				
		3	0,20	0,3096				
		4	0,20	0,3509				
		5	0,20	0,3321				
2	3	1	0,30	0,4907	0,4844	0,4783	0,0105	3,5
		2	0,30	0,4723				
		3	0,30	0,4641				
		4	0,30	0,501				
		5	0,30	0,4939				
3	4	1	0,40	0,6372	0,6119	0,6141	0,0104	2,6
		2	0,40	0,6435				
		3	0,40	0,6077				
		4	0,40	0,5982				
		5	0,40	0,5727				
4	5	1	0,50	0,7523	0,7505	0,7500	0,0104	2,1
		2	0,50	0,7358				
		3	0,50	0,7795				

	4	0,50	0,7887		
	5	0,50	0,6961		

Градуировочный график имеет вид:  $y = 1,3583x + 0,0708$

$t_{табл} = 2,069$  (при  $P = 0,95$  и  $f = n - 2 = 25 - 1 = 23$ ).

Так как  $t_a = 6,727 > t_{табл}$ , то коэффициент  $a$  принимается значимым.

В качестве норматива стабильности  $K$  градуировочного графика принимали границы погрешности значения массовой концентрации винилацетата в растворе, определяемой по градуировочному графику, которые рассчитывали по формуле:

$$K = t_{p,f} \cdot S_{X(\%отн)}, \quad (11)$$

где  $t_{p,f} = 2,069$  – коэффициент распределения Стьюдента при степенях свободы  $f = N - 1 = 25 - 2 = 23$  и вероятности  $P = 95 \%$ .

Согласно методике измерений, контроль градуировочного графика для винилацетата в растворе проводится по градуировочному раствору № 2. Для градуировочного раствора № 2  $x_j = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $S_{X(\%отн)} = 5,2 \%$

Норматив стабильности

$$K = 2,069 \cdot 5,2 \% = 10,8 \%, \quad (12)$$

Таблица 2 – Определение характеристик градуировочного графика

Величина	Обозначение	Значение
Коэффициенты линейной регрессии	$a$	0,0708
	$b$	1,3583
Стандартное отклонение разности между экспериментальными и расчетными значениями оптической плотности	$S_0$	0,0224
Стандартное отклонение значения коэффициента регрессии	$S_a$	0,0105
Проверка по критерию Стьюдента	$t_a$	6,727
Табличное значение коэффициента Стьюдента	$t_{табл}$	2,069

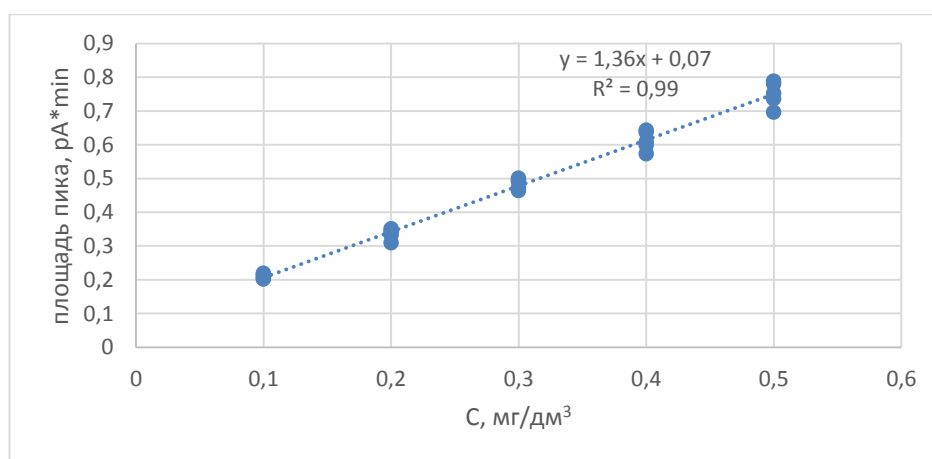


Рисунок 1 – Градуировочный график зависимости площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе

Гипотезу линейности градуировочной зависимости проверяют путем сравнения остаточной дисперсии  $S_0^2$  и дисперсии разброса внутри повторных определений  $S_{внгр}^2$  по критерию Фишера при уровне значимости  $5 \%$

со степенями свободы числителя  $f_1 = (Np - 2)$  и степенями свободы знаменателя  $f_2 = N \cdot (p - 1)$ .

$$F_{calc} = \frac{S_0^2}{S_{внгр}^2} \leq F_{crit}, \quad (13)$$

Дисперсию разброса внутри повторных определений считают по формуле

$$S_{внгр-j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z (y_{ji} - y_j)^2}{n \cdot (p - 1)}. \quad (14)$$

Значение  $F_{calc}$  сопоставляют с табличным значением  $F_{crit}$ . Если  $F_{calc} < F_{crit}$ , то дисперсия  $S_{внгр}^2$  незначима, остаточная дисперсия определяется в основном воспроизводимостью измерений, поэтому градуировочную зависимость можно считать строго линейной. Если  $F_{calc} > F_{crit}$ , то дисперсия  $S_{внгр}^2$  значима, и градуировочный график неадекватно описывает зависимость  $Y=f(X)$ .

Критическое значение критерия Фишера при уровне значимости 5 % со степенями свободы числителя  $f_1 = 23$  и степенями свободы знаменателя  $f_2 = 20$ ,  $F_{crit} = 2,092$ . Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Проверка гипотезы о линейности градуировочного графика винилацетата по Фишеру

Соединение	$S_{внгр}^2$	$S_0^2$	$F_{calc}$	$F_{crit}$	Линейность
Винилацетат	0,00058	0,0005	0,870	2,092	линейная

Линейность графика зависимости площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе подтверждена в пределах требуемого диапазона.

## 6 Предел обнаружения, предел количественного определения

Для метода с линейной калибровочной функцией предел обнаружения,  $x_{LD}$ , мг/дм<sup>3</sup>, может быть оценен следующим образом [8]

$$x_{LD} = 4 \cdot S_{x1}, \quad (15)$$

где  $x_{LD}$  – предел обнаружения;

$S_{x1}$  – стандартное отклонение аналитического сигнала первого уровня значения массовой концентрации винилацетата в растворе.

Предел количественного определения,  $x_{LQ}$ , мг/дм<sup>3</sup>, представляет собой концентрацию определяемого вещества, которая может быть уверенно определена с приемлемым уровнем точности. Предел количественного определения, может быть выражен как

$$x_{LQ} = 3 \cdot x_{LD}. \quad (16)$$

В случае определения винилацетата предел обнаружения и предел количественного определения по (15), (16) равны:

$$x_{LD} = 4 \cdot 0,01 = 0,04 \text{ мг/дм}^3,$$
$$x_{LQ} = 3 \cdot 0,04 = 0,12 \text{ мкг/см}^3.$$

## 7 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) методики измерений

7.1 Показатели повторяемости и промежуточной прецизионности определяли в соответствии с п.7 СТБ ISO 5725-2.

Статистические данные получены по результатам измерений модельных проб водных вытяжек. В качестве модельных проб используют водные вытяжки с известной массовой концентрацией винилацетата, полученные путем внесения в 100 см<sup>3</sup> вытяжки 0,1 см<sup>3</sup>, 0,3 см<sup>3</sup> и 0,5 см<sup>3</sup> соответствующего рабочего раствора, приготовленного по п.9.1.2. В виалу, содержащую 10 см<sup>3</sup> каждого модельного раствора, добавляют 1 г безводного серноокислого натрия и герметизируют специальной крышкой (п.3.2).

Экспериментальные данные были получены в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности: для каждого уровня  $j$  в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор». Было проанализировано по  $p$  серий образцов для исследования ( $p = 16$ ), каждая из которых включала в себя  $n$  повторных измерений ( $n = 2$ ) по всему диапазону измерений  $j = 3$  в условиях повторяемости.

Общее количество измерений в условиях промежуточной прецизионности для всех отобранных массовых концентраций составило  $np = 2 \cdot 16 = 32$  результатов измерений.

Исходные данные представлены в таблице 4.

В таблице 5 представлены средние значения  $\bar{X}_{ij}$ , мг/дм<sup>3</sup>, вычисленные по формуле

$$\bar{X}_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n_j} X_{ijk}, \quad (17)$$

где  $i$  – номер измерения;

$j$  – уровни массовых концентраций, характеризующие нижнюю, среднюю и верхнюю границу диапазона измерений методики [1];

$X_{ijk}$  – значение массовой концентрации винилацетата на  $j$ -ом уровне при  $i$ -ом наборе условий измерений, полученное в условиях повторяемости, мг/дм<sup>3</sup>;

$n$  – количество повторных измерений в условиях повторяемости,  $n = 2$ .

Таблица 4 – Измеренные массовые концентрации винилацетата в водных вытяжках (для диапазона измерений по методике измерений [1] от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>)

Номер измерений <i>i</i>	Уровень <i>j</i> , мг/дм <sup>3</sup>					
	№1		№2		№3	
	0,10		0,30		0,50	
	Полученные массовые концентрации, мг/дм <sup>3</sup>					
1	0,104	0,115	0,295	0,299	0,501	0,505
2	0,116	0,095	0,308	0,309	0,506	0,507
3	0,117	0,111	0,308	0,302	0,500	0,493
4	0,086	0,097	0,314	0,310	0,498	0,494
5	0,070	0,089	0,313	0,310	0,504	0,501
6	0,094	0,092	0,307	0,305	0,514	0,511
7	0,101	0,090	0,308	0,303	0,514	0,509
8	0,101	0,099	0,307	0,305	0,506	0,504
9	0,095	0,106	0,308	0,305	0,507	0,503
10	0,115	0,106	0,321	0,319	0,505	0,503
11	0,103	0,096	0,316	0,316	0,500	0,500
12	0,102	0,115	0,323	0,321	0,507	0,505
13	0,101	0,104	0,314	0,310	0,506	0,501
14	0,098	0,103	0,304	0,301	0,502	0,500
15	0,100	0,103	0,306	0,301	0,512	0,507
16	0,096	0,092	0,310	0,313	0,509	0,512

Результаты (средние арифметические, в пределах каждого уровня), подвергали проверке на наличие выбросов с применением критерия Граббса (п. 7.3.4 СТБ ISO 5725-2).

Статистика Граббса (для одного выбросового наблюдения) рассчитывается по формулам

– для проверки наибольшего значения из рассматриваемой совокупности

$$G_p = (\bar{X}_{ij\max} - \bar{\bar{X}}_j) / s_j, \quad (18)$$

где  $\bar{X}_{ij\max}$  – наибольшее значение массовой концентрации винилацетата из рассматриваемой совокупности средних арифметических на *j*-ом уровне, мг/лм<sup>3</sup>;

$\bar{\bar{X}}_j$  – общее среднее значение массовой концентрации винилацетата на *j*-ом уровне, мг/дм<sup>3</sup>, рассчитанное по формуле

$$\bar{\bar{X}}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{X}_{ij}, \quad (19)$$

$s_j$  – стандартное отклонение средних арифметических на *j*-ом уровне, мг/дм<sup>3</sup>, рассчитанное по формуле

$$S_j = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{X}_{ij} - \bar{\bar{X}}_j)^2}, \quad (20)$$

– для проверки наименьшего значения из рассматриваемой совокупности средних арифметических на  $j$ -ом уровне

$$G_1 = \left( \bar{\bar{X}}_j - \bar{X}_{ij \min} \right) / S_j, \quad (21)$$

где  $\bar{X}_{ij \min}$  – наименьшее значение массовой концентрации винилацетата из рассматриваемой совокупности средних арифметических на  $j$ -ом уровне, мг/дм<sup>3</sup>.

Расчетные данные для статистики критерия Граббса представлены в таблице 5

Таблица 5 – Средние значения ячеек (исходных данных из таблицы 4) и статистика критериев Граббса

Номер измерения $i$	Уровень $j$ , мг/дм <sup>3</sup>		
	0,10	0,30	0,50
	Средние значения полученных массовых концентраций, мг/дм <sup>3</sup>		
1	0,1095	0,2970	0,5031
2	0,1055	0,3080	0,5068
3	0,1140	0,3051	0,4965
4	0,0915	0,3121	0,4962
5	0,0795	0,3113	0,5027
6	0,0930	0,3063	0,5125
7	0,0955	0,3053	0,5115
8	0,1000	0,3060	0,5048
9	0,1005	0,3063	0,5050
10	0,1105	0,3204	0,5044
11	0,0995	0,3164	0,5004
12	0,1085	0,3218	0,5059
13	0,1025	0,3120	0,5035
14	0,1005	0,3024	0,5012
15	0,1015	0,3038	0,5099
16	0,0940	0,3115	0,5102
$\bar{\bar{X}}_j$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,1004	0,3091	0,5047
$s_j$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,0086	0,0066	0,0048
Критерий Граббса $G_p$	1,5884	1,9401	1,6210
Критерий Граббса $G_1$	2,4335	1,8481	1,7633
$G_{крит} 1\%$		<b>2,852</b>	
$G_{крит} 5\%$		<b>2,585</b>	

Критические значения критерия Граббса (для идентификации одного выбросового наблюдения) при количестве групп данных  $p = 16$  и  $n = 2$  будут равны при вероятности 5 % –  $G_{p \text{ крит}} = 2,585$ , при уровне значимости 1 % –  $G_{p \text{ крит}} = 2,852$ .

Поскольку для всех трех уровней статистические критерии Граббса не превысили своего 5%-го критического значения, то результаты считаются

корректными и по ним оценивают общее среднее значение и стандартное отклонение промежуточной прецизионности.

В таблице 6 представлены вычисленные меры рассеяния внутри ячеек и результаты проверки совокупности мер рассеяния на наличие выбросов.

Так как во всех ячейках содержатся по два результата параллельных измерений, то стандартные отклонения  $S_{ij}$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитываются в соответствии с п.7.2.10 СТБ ISO 5725-2 по формуле

$$S_{ij} = |X_{ij1} - X_{ij2}|/\sqrt{2} \quad (22)$$

Наличие выбросов среди совокупности стандартных отклонений на каждом уровне для каждого вещества проверяли по критерию Кохрена С (п. 7.3.3, СТБ ISO 5725-2)

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_{ij}^2}, \quad (23)$$

где  $S_{j\max}$  – наибольшее стандартное отклонение в совокупности стандартных отклонений на  $j$ -ом уровне, мг/дм<sup>3</sup>;

$S_{ij}$  – стандартное отклонение в измерениях единичного образца для исследований из определенного уровня массовых концентраций, характеризующего или нижнее, или среднее, или верхнее значение диапазона измерений методики, мг/дм<sup>3</sup>.

Рассчитанные значения критерия Кохрена С представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Стандартные отклонения  $S_{ij}$ , квадраты стандартных отклонений  $S_{ij}^2$ , рассчитанные значения критерия Кохрена

Номер измерения $i$	Уровень $j$ , мг/дм <sup>3</sup>					
	0,10		0,30		0,50	
	$S_{ij}$	$S_{ij}^2$	$S_{ij}$	$S_{ij}^2$	$S_{ij}$	$S_{ij}^2$
1	0,0077782	0,0000605	0,0024988	0,0000062	0,0024988	0,0000062
2	0,0148492	0,0002205	0,0007288	0,0000005	0,0007288	0,0000005
3	0,0042426	0,0000180	0,0046332	0,0000215	0,0046332	0,0000215
4	0,0077782	0,0000605	0,0029673	0,0000088	0,0029673	0,0000088
5	0,0134350	0,0001805	0,0017700	0,0000031	0,0017700	0,0000031
6	0,0014142	0,0000020	0,0015617	0,0000024	0,0015617	0,0000024
7	0,0077782	0,0000605	0,0030714	0,0000094	0,0030714	0,0000094
8	0,0014142	0,0000020	0,0010412	0,0000011	0,0010412	0,0000011
9	0,0077782	0,0000605	0,0023947	0,0000057	0,0023947	0,0000057
10	0,0063640	0,0000405	0,0013015	0,0000017	0,0013015	0,0000017
11	0,0049497	0,0000245	0,0001041	0,0000000	0,0001041	0,0000000
12	0,0091924	0,0000845	0,0014056	0,0000020	0,0014056	0,0000020
13	0,0021213	0,0000045	0,0032797	0,0000108	0,0032797	0,0000108
14	0,0035355	0,0000125	0,0015617	0,0000024	0,0015617	0,0000024
15	0,0021213	0,0000045	0,0034358	0,0000118	0,0034358	0,0000118
16	0,0028284	0,0000080	0,0018220	0,0000033	0,0018220	0,0000033
$C$	0,261		0,236		0,236	

При количестве наборов условий измерений  $p = 16$  и количестве параллельных измерений  $n = 2$ , 5%-ное критическое значение для критерия Кохрена составляет 0,452, 1%-ное – 0,553.

Рассчитанные значения критерия Кохрена меньше своего 5%-го критического значения, следовательно, полученные результаты признаются корректными.

Расчет общего среднего значения  $\bar{X}_j$ , мг/дм<sup>3</sup>, дисперсий повторяемости  $S_{rj}^2$ , мг/дм<sup>3</sup> и стандартного отклонения промежуточной прецизионности  $S_{RI(TO)j}$ , мг/дм<sup>3</sup>, результатов измерений, выполненных в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время», «оператор», проводили согласно правилам дисперсионного анализа по пп.7.4.4, 7.4.5 СТБ ISO 5725-2 и п 8.2 СТБ ИСО 5725-3

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (X_{ij1} - X_{ij2})^2}{2p}, \quad (24)$$

$$S_{Lj(TO)}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{X}_{ij} - \bar{X}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2}, \quad (25)$$

$$S_{RI(TO)}^2 = S_{Lj(TO)}^2 + S_{rj}^2 \quad (26)$$

Показатели прецизионности для методики измерений были установлены следующим образом:

– показатель повторяемости  $\sigma_r$ , %, устанавливаем, как максимальное относительное стандартное отклонение повторяемости из значений, рассчитанных для каждого уровня

$$\sigma_r, \% = \frac{S_r}{\bar{X}} \cdot 100 \%, \quad (27)$$

– показатель промежуточной прецизионности  $\sigma_{RI(TO)}$ , %, устанавливаем, как максимальное относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности из значений, рассчитанных для каждого уровня

$$\sigma_{RI(TO)}, \% = \frac{S_{RI(TO)}}{\bar{X}} \cdot 100 \%, \quad (28)$$

На основании данных, полученных по формулам (27) и (28), в соответствии с пп. 4.1, 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6 устанавливаем предел повторяемости,  $r$ , и предел промежуточной прецизионности,  $R_{I(TO)}$

$$r = 2,8 \cdot \sigma_r \%, \quad (29)$$

$$R_{I(TO)} = 2,8 \cdot \sigma_{RI(TO)} \% \quad (30)$$

Рассчитанные по данным из таблиц 4,5 для каждого уровня значения,  $\bar{X}_j$ ,  $S_r$ ,  $S_{RI(TO)}$ , принятые значения показателей повторяемости  $\sigma_r$ , %, и промежуточной прецизионности  $\sigma_{I(TO)}$ , %, результатов измерений, выполненных в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время», «оператор», представлены в таблице 7.



Таблица 7 – Общие средние, дисперсии повторяемости и промежуточной прецизионности, принятые значения показателей повторяемости и промежуточной прецизионности при измерении массовых концентраций винилацетата

Уровень, <i>j</i>	$\bar{X}_j$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости $S_{ri}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости $S_{ri}$ , %	Показатель промежуточной прецизионности $S_{RI(TO)}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель промежуточной прецизионности $S_{RI(TO)}$ , %
1	0,1004	0,00005	7,2	0,00010	10,0
2	0,3091	0,000006	0,8	0,00005	2,2
3	0,5047	0,000006	0,5	0,00003	1,0
Принято:			$\sigma_r = 7,2\%$		$\sigma_{RI(TO)} = 10,0\%$
			$r = 20,3\%$	$R_{I(TO)} = 27,9\%$	

## 8 Оценивание показателя правильности

Правильность метода оценивается показателем степени извлечения.

Степень извлечения винилацетата изучалась в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем анализа модельных проб. В качестве модельных проб используют водные вытяжки с известной массовой концентрацией винилацетата, полученные путем внесения в 100 см<sup>3</sup> вытяжки 0,1 см<sup>3</sup> соответствующего рабочего раствора, приготовленного по п.9.1.2. Таким образом было приготовлено 16 проб и проведено 16 единичных измерений.

Далее проводят пробоподготовку согласно п. 7.1.

Величину степени извлечения метода,  $Rec$ , получали по формуле

$$Rec_i = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (31)$$

где  $P_i$  – результат единичного определения массовой концентрации винилацетата в пробе с добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$P_0$  – массовая концентрация винилацетата в пробе без добавки, мг/дм<sup>3</sup>;

$\gamma$  – массовая концентрация винилацетата, внесенного в пробу, мг/дм<sup>3</sup>.

Устанавливали среднюю степень извлечения по формулам

$$\overline{Rec} = \frac{(\bar{P} - P_0)}{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} Rec_i}{n}, \quad (32)$$

где  $\bar{P}$  – среднее арифметическое результатов определения массовой концентрации винилацетата в пробах, мг/дм<sup>3</sup>, определяют по формуле

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} P_i}{n}, \quad (33)$$

где  $n$  – число измеренных проб с добавкой ( $n = 16$ ).

При  $P_0 = 0$  расчет стандартной неопределенности степени извлечения винилацетата  $u(Rec)$  проводили по формуле

$$u_{\text{Rec}} = \overline{\text{Rec}} \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{осн}})}{V_{\text{осн}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{раб}})}{V_{\text{раб}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{пр}})}{V_{\text{пр}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(\bar{P})}{\bar{P}}\right)^2}, \quad (34)$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы навески винилацетата, взятой для приготовления основного раствора, мг;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного раствора, мг;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата, используемом для приготовления основного раствора, %;

$w$  – содержания винилацетата в реактиве, %

$u(V_{\text{осн}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{осн}}$  – объем основного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_1)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{раб}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{раб}}$  – объем рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_2)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, взятого для добавки, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объема аликвоты рабочего раствора, взятого для добавки, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{пр}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления пробы с добавкой, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{пр}}$  – объем пробы с добавкой, см<sup>3</sup>;

$u(V_3)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$u(\bar{P})$  – неопределенность измеренной массовой концентрации винилацетата в пробах с добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$$u(\bar{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=16} (\bar{P} - P_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (35)$$

Оценивание неопределенности приписанного значения массы винилацетата  $u(m)$ , содержания винилацетата  $a$  в реактиве  $u(w)$ , объема основного раствора  $u(V_{\text{осн}})$ , объема аликвоты основного раствора  $u(V_1)$ , использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, объема рабочего раствора  $u(V_{\text{раб}})$ , объема аликвоты рабочего раствора  $u(V_2)$ , объема раствора пробы, взятого для анализа  $u(V_3)$ . Оценивание неопределенности приписанного значения объема раствора пробы  $u(V)$  приводится в п.п. 9.3.2.

Таблица 8 – Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора взятого для добавки

<p>Объем аликвоты рабочего раствора взятого для добавки <math>V_2</math>, см<sup>3</sup></p>	<p>Тип оценивания неопределенности В                  Вид распределения: треугольный                  Значение оценки: 0,1 см<sup>3</sup>                  Интервал, в котором находится значение входной величины <math>\pm 0,01</math> см<sup>3</sup>                  Стандартная неопределенность <math>u(V_2) = \frac{\Delta V_2}{\sqrt{6}}</math>                  Относительная стандартная неопределенность  <math display="block">\frac{u(V_2)}{V_2} = \frac{\Delta V_2}{V_2 \sqrt{6}} = \frac{0,01}{0,1 \sqrt{6}} = 0,0408</math></p>
<p>Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной, по ГОСТ 29227-91, номинальной вместимостью 1 см<sup>3</sup>, предел допускаемой погрешности не более <math>\pm 0,01</math> см<sup>3</sup></p>	

Для установления значимости средней степени извлечения от 1, проводили проверку по статистическому критерию  $t$ :

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})}, \quad (37)$$

Найденное значение  $t$  сравнивали с двусторонним критическим значением 5 % точки распределения Стьюдента с  $n - 1 = 16 - 1 = 15$  степенями свободы (уровень доверия 95 %):  $t_{crit} = 2,13$ .

При  $t > t_{crit}$  неопределенность извлечения вычисляли по формуле

$$u(Rec) = \sqrt{\left(\frac{|1 - \overline{Rec}|}{t_{crit}}\right)^2 + u(\overline{Rec})^2}, \quad (38)$$

при  $t < t_{crit}$  неопределенность извлечения вычисляли по формуле

$$u(Rec) = \frac{t_{crit} \cdot u(\overline{Rec})}{1,96}. \quad (39)$$

Результаты приведены в таблице 9-10.

Таблица 9 – Результаты исследований по извлечению винилацетата

№ п/п	Результат единичного измерения содержания винилацетата в пробе с добавкой	Содержание винилацетата, внесенного в пробу	Величина степени извлечения
<i>i</i>	$P_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\gamma$ , мг/дм <sup>3</sup>	$Rec_i$
1	0,104	0,100	1,040
2	0,095	0,100	0,950
3	0,115	0,100	1,150
4	0,086	0,100	0,860
5	0,097	0,100	0,970
6	0,089	0,100	0,890
7	0,094	0,100	0,940
8	0,092	0,100	0,920
9	0,101	0,100	1,010
10	0,101	0,100	1,010
11	0,090	0,100	0,900
12	0,095	0,100	0,950
13	0,103	0,100	1,030
14	0,096	0,100	0,960
15	0,102	0,100	1,020
16	0,099	0,100	0,990

Таблица 10 – Оценка показателя правильности

Величина	Обозначение	Значение
Количество измерений	$n$	16
Средняя степень извлечения винилацетата	$Rec$	0,97438
Среднее арифметическое результатов определения винилацетата в пробах с добавкой 0,100 мг/дм <sup>3</sup>	$P_{cp}$	0,09744
Масса винилацетата в пробах без добавки, мг/дм <sup>3</sup>	$P_o$	0,00000
Неопределенность измеренной массовой концентрации в пробах с добавкой 0,100 мг/дм <sup>3</sup>	$u(P_{cp})$	0,00176
Относительная стандартная неопределенность массы навески винилацетата, взятой для приготовления основного раствора, мг	$u(m)/m$	0,00327
Относительная стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве	$u(w)/w$	0,00116
Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного раствора винилацетата	$u(V_{осн})/V_{осн}$	0,00098
Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления рабочего раствора винилацетата	$u(V_{раб})/V_{раб}$	0,00098
Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата	$u(V_1)/V_1$	0,00408
Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, взятого для добавки	$u(V_2)/V_2$	0,04083
Относительная стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа	$u(V_3)/V_3$	0,00408
Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления пробы с добавкой	$u(V_{np})/V_{np}$	0,00082
Стандартная неопределенность степени извлечения	$u(Rec)$	0,04402
Статистический критерий для установления значимости отклонения средней степени извлечения от 1	$t$	0,58
Число степеней свободы	$f=n-1$	15
t-критерий Стьюдента	$t_{crit}$	2,13 ( $t < t_{crit}$ )

Продолжение таблицы 10

Величина	Обозначение	Значение
Абсолютная стандартная неопределенность извлечения	$u(Rec)$	0,0456
Относительная стандартная неопределенность извлечения, %	$u(Rec)/\bar{Rec}$	4,68

Из данных, представленных в таблице 10, следует, что для винилацетата, потери при проведении пробоподготовки являются не значимыми. Таким образом, средняя степень извлечения в явном виде не учитывается при вычислении результата измерения посредством проведения измерения пробы с добавкой перед каждой серией измерений.

## 9 Алгоритм оценивания неопределенности измерений

Расчет неопределенности измерений проводили в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, СТБ ИСО 5725-6, [7], [8], [9].

### 9.1 Описание измеряемой величины

Для количественного определения массовой концентрации винилацетата предварительно строят градуировочную характеристику, применяя градуировочные растворы с заданной массовой концентрацией винилацетата. При этом выполняют следующие операции:

9.1.1 Приготовление основного раствора винилацетата в этиловом спирте

В мерной колбе вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , содержащей около  $30\text{-}40 \text{ см}^3$  этилового спирта, взвешивают навеску винилацетата от 100 до 150 мг с точностью до 0,5 мг и доводят до метки тем же растворителем. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию винилацетата в основном растворе  $C_0$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C_0 = \frac{m \cdot \omega \cdot 10^3}{V_{исх}}, \quad (40)$$

где  $m$  – масса навески винилацетата, мг;

$\omega$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

$V_{исх}$  – вместимость мерной колбы,  $V_{исх} = 50 \text{ см}^3$ ;

$10^3$  – коэффициент пересчета объема из  $\text{см}^3$  в  $\text{дм}^3$ .

Основной раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре от  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 мес.

9.1.2 Рабочий раствор с массовой концентрацией винилацетата  $100 \text{ мг/дм}^3$

Рабочий раствор винилацетата в дистиллированной воде готовят из основного раствора винилацетата. Объем основного раствора винилацетата  $V_c$ ,  $\text{см}^3$ , необходимый для приготовления рабочего раствора, с массовой концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$ , рассчитывают по формуле

$$V_c = \frac{C_1 \cdot V_{раб}}{C_0}, \quad (41)$$

где  $C_1$  – заданная массовая концентрация винилацетата в рабочем растворе,  
 $C_1 = 100 \text{ мг/дм}^3$ ;  
 $V_{\text{раб}}$  – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  
 $C_o$  – массовая концентрация винилацетата в исходном растворе,  $\text{мг/дм}^3$ .

Раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре от  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 нед.

9.1.3 Приготовление градуировочных растворов винилацетата для установления градуировочной характеристики

Для получения серии градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью  $100 \text{ см}^3$  вносят  $0,10$ ;  $0,20$ ;  $0,30$ ;  $0,40$ ;  $0,50 \text{ см}^3$  рабочего раствора винилацетата. Объем раствора доводят до  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной водой. Получают серию градуировочных растворов с массовыми концентрациями винилацетата:  $0,10 \text{ мг/дм}^3$ ;  $0,20 \text{ мг/дм}^3$ ;  $0,30 \text{ мг/дм}^3$ ;  $0,40 \text{ мг/дм}^3$ ;  $0,50 \text{ мг/дм}^3$ .

Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки.

## 9.2 Модель измерений

Согласно п. 7.7.1 [5], в математической модели необходимо учесть оценку прецизионности и оценку смещения метода. Учет в уравнении модели измерений в виде поправочных множителей (Пример А.4, [5]). Разброс показаний между определениями – поправочный множитель  $F$ . Смещение метода, учитывающее потери при экстракции винилацетата из образцов в водную вытяжку, учтем в виде коэффициента  $Rec$ .

Модель измерения массовой концентрации винилацетата, с учетом вышеизложенного и математического преобразования, можно записать в следующем виде

$$X = C \cdot \frac{F}{Rec}, \quad (42)$$

где  $F$  – поправочный множитель, учитывающий разброс показаний от измерения к измерению, в относительных единицах, значение оценки;  
 $Rec$  – смещение (степень извлечения) метода в относительных единицах, значение оценки;

$C$  – массовая концентрация винилацетата, найденная по градуировочной характеристике,  $\text{мг/дм}^3$ .

Значение оценки поправочных множителей  $F$  предполагают равными 1.

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение двух определений, полученных в условиях повторяемости.

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

1) градуировочная характеристика, т.е. случайные колебания при измерении оптической плотности, которые оказывают влияние как на отклики при проведении градуировки, так и на измеряемый отклик  $C$ ;

2) градуировочная характеристика, т.е. случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массовой концентрации винилацетата в градуировочных растворах;

3) объем пробы, взятый для анализа;

4) возможные расхождения между параллельными определениями (фактор сходимости,  $F_{cx}$ ).

Повторяемость необходимо учесть в уравнении модели измерений в виде поправочного множителя (п. 5.1 и п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6).

5) смещение метода измерений.

Перечень входных величин для оценки суммарной стандартной неопределенности представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Входные величины для оценки суммарной стандартной неопределенности, единицы величины, определение или описание

Величина	Единица измерения	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением		
$F$	-	поправочный множитель, учитывающий разброс показаний от измерения к измерению
$Rec$	-	смещение метода, в относительных единицах
Составляющие неопределенности, обусловленные проведением измерений		
$C$	мг/дм <sup>3</sup>	массовая концентрация винилацетата в растворе, найденная по градуировочной характеристике
Составляющие неопределенности, обусловленные пробоподготовкой		
$V_3$	см <sup>3</sup>	объем пробы, взятый для анализа

### 9.3 Анализ влияющих величин

#### 9.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоподготовкой

Входные величины, связанные с пробоподготовкой:

– объем пробы, взятый для анализа,  $V_3$ , см<sup>3</sup>.

Влиянием колебания температуры в лаборатории в пределах  $\pm 5$  °С (в соответствии с методикой измерений [1]) и объемным расширением жидкости пренебрегаем, так как эти вклады в значение стандартной неопределенности незначительны.

Анализ входных величин, источником которых являются процедуры пробоподготовки, представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Анализ входных величин, источником которых является процедура пробоподготовки

Входная величина	Анализ входной величины
Объем пробы, взятый для анализа $V_3, \text{ см}^3$	Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольный Значение оценки: $V_3 = 10 \text{ см}^3$ Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,1 \text{ см}^3$ Стандартная неопределенность $u(V_3) = \frac{\Delta V_3}{\sqrt{6}}$ Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(V_3)}{V_3} = \frac{\Delta V_3}{V_3 \sqrt{6}} = \frac{0,1}{10 \sqrt{6}} = 0,00408$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной, по ГОСТ 29227-91, номинальной вместимостью $10 \text{ см}^3$ , предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,1 \text{ см}^3$	

### 9.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:

– массовая концентрация винилацетата в растворе, найденная по градуировочной характеристике,  $C, \text{ мг/дм}^3$ .

Анализ входных величин, источником которых является процедура проведения измерений, представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Анализ входных величин, связанных с проведением измерений

Входная величина	Анализ входной величины
Массовая концентрация винилацетата, найденная по градуировочной характеристике $C, \text{ мг/дм}^3$	Тип оценивания неопределенности: А Вид распределения: нормальный Значение оценки: $C, \text{ мг/дм}^3$ Суммарная стандартная неопределенность обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика.

Значение массовой концентрации винилацетата в растворе  $C, \text{ мг/дм}^3$ , определяется по градуировочной характеристике, поэтому ее неопределенность обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика. К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, можно отнести следующие:

- случайные эффекты, результатом которых являются неопределенности приписанных исходных значений массы винилацетата в градуировочных растворах;
- случайные колебания при измерении выходного сигнала.



### 9.3.2.1 Составляющая неопределенности, обусловленная случайными эффектами, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массовой концентрации винилацетата в градуировочных растворах

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

$$u(C, x_j) = \frac{u(x_j)}{N}, \quad (43)$$

где  $u(x_i)$  – неопределенность приписанного значения массовой концентрации винилацетата в  $i$ -ом градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $N$  – количество градуировочных растворов.

Суммарная неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовой концентрации винилацетата в растворе во всех градуировочных растворах рассчитывается по следующей формуле

$$u(C, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{N}\right)^2}, \quad (44)$$

где  $N = 5$ , количество градуировочных растворов (точек на графике).

Оценивание неопределенности приписанного значения массовых концентраций винилацетата в  $i$ -ом градуировочном растворе проводим следующим образом:

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{осн}})}{V_{\text{осн}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{раб}})}{V_{\text{раб}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{гр}})}{V_{\text{гр}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2}, \quad (45)$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы навески винилацетата, взятой для приготовления основного раствора, мг;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного раствора, мг;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата, используемом для приготовления основного раствора, %;

$w$  – содержания винилацетата в реактиве, %;

$u(V_{\text{осн}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{осн}}$  – объем основного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_1)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{раб}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления рабочего раствора винилацетата, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{раб}}$  – объем рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_2)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, взятого для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объема аликвоты рабочего раствора, взятого для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_{гр})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора см<sup>3</sup>;

$V_{гр}$  – объем  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_3)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем раствора пробы, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

Неопределенность массы вещества определяют как разницу между массами тары с веществом и пустой тары, т.е. процедуру взвешивания производят дважды, неопределенность массы вещества,  $u(m)$ , мг, будет рассчитываться по формуле

$$u(m) = \frac{\Delta_m}{\sqrt{3}} \sqrt{2}, \quad (46)$$

Для построения градуировочного графика использовался стандарт винилацетата с содержанием основного действующего вещества 99,8 % соответственно. Относительная стандартная неопределенность  $u(w)$ , %, рассчитывается в предположении прямоугольного распределения в указанных границах по формуле

$$u(w) = \frac{\Delta_w}{\sqrt{3}}, \quad (47)$$

Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массы винилацетата в  $i$ -м градуировочном растворе приведен в таблице 15.

Таблица 15 – Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массы винилацетата в  $i$ -м градуировочном растворе

Входная величина	Анализ входной величины
содержание винилацетата в реактиве в долях единицы $w$	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: 99,8 % Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm (1-0,998) = 0,002$ Стандартная неопределенность: $u(w) = \frac{\Delta_w}{\sqrt{3}} = \frac{0,002}{\sqrt{3}} = 0,00116$ Относительная стандартная неопределенность: $u(w)/w = 0,00116 / 0,998 = 0,00116$
Интервал, в котором находится значение входной величины, равен относительному отклонению содержания винилацетата в реактиве $\pm \Delta_w = \pm(1 - w)$ .	

Продолжение таблицы 15

Входная величина	Анализ входной величины
масса винилацетата $m$ , мг	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: $m = 125$ мг из расчета минимальной навески, находится как разность массы навески с тарой и массы пустой тары Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5$ мг Стандартная неопределенность: $u(m) = \frac{\Delta_B}{\sqrt{3}} \sqrt{2} = 0,40825$ Относительная стандартная неопределенность: $u(m)/m = 0,40825/125 = 0,00327$
Исходя из данных о применяемых лабораторных весах, приведенных в паспорте, пределы погрешности взвешивания составляют $\pm \Delta_B = \pm 0,5$ мг. Т.к. процедуру взвешивания проводят дважды, в выражение для расчета стандартной неопределенности вводился множитель $\sqrt{2}$	

Стандартные неопределенности вместимости мерных колб  $V_{осн}$ ,  $V_{раб}$ ,  $V_{зр}$ ,  $см^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении градуировочных растворов винилацетата, а также аликвоты основного раствора  $V_1$ , аликвоты рабочего раствора  $V_2$ ,  $см^3$ , взятые для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора с заданными массовыми концентрациями винилацетата и объема раствора пробы, взятого для анализа  $V_3$ , будут определяться на основании информации о пределах допускаемой погрешности номинальной вместимости мерных колб и номинальных объемов применяемых пипеток градуированных  $\pm \Delta_n$  в предположении треугольного распределения величины в указанных границах

$$u(V_n) = \frac{\Delta_n}{\sqrt{6}}, \text{ см}^3, \quad (48)$$

Стандартные неопределенности вместимости мерных колб  $V_{осн}$ ,  $V_{раб}$ ,  $V_{зр}$ ,  $см^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении градуировочных растворов винилацетата, а также аликвоты основного раствора  $V_1$ , аликвоты рабочего раствора  $V_2$ ,  $см^3$ , взятые для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора с заданными массовыми концентрациями винилацетата и объема раствора пробы, взятого для анализа  $V_3$ , будут определяться на основании формулы

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{u(V_n)}{V_n}, \quad (49)$$

где  $u(V_n)$  – стандартные неопределенности вместимости мерных колб и пипеток градуированных  $V_{осн}$ ,  $V_{раб}$ ,  $V_{зр}$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$   $см^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении градуировочных растворов винилацетата;

$V_n$  – вместимости мерных колб и пипеток градуированных  $V_{осн}$ ,  $V_{раб}$ ,  $V_{зр}$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$   $см^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении градуировочных растворов винилацетата.

Значения пределов допускаемой погрешности колбы и используемых пипеток градуированных и относительные стандартные неопределенности вместимости колб и объемов пипеток градуированных приведены в таблице 16.

Неопределенность, связанная с температурным расширением жидкостей градуировочных растворов в следствие отличия температуры от 20°C, и относительные стандартные неопределенности вместимости мерной посуды была признана незначительной.

Таблица 16 – Значения пределов допускаемой погрешности колбы и используемых пипеток градуированных и относительные стандартные неопределенности вместимости колб и пипеток градуированных

Входная величина	Анализ входной величины
Объем основного раствора, $V_{осн}$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 50 см <sup>3</sup> Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,12$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_{осн}) = \frac{\Delta V_{осн}}{\sqrt{6}} = 0,04899$ ; Относительная стандартная неопределенность: $u(V_{осн})/V_{осн} = 0,04899/50 = 0,00098$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае колбы мерной 2-50-2 по ГОСТ 1770 и составляет $\pm 0,12$ см <sup>3</sup> .	
объем рабочего раствора $V_{раб}$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 50 см <sup>3</sup> . Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,12$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_{раб}) = \frac{\Delta V_{раб}}{\sqrt{6}} = 0,04899$ ; Относительная стандартная неопределенность: $u(V_{раб})/V_{раб} = 0,04899/50 = 0,00098$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае колбы мерной 2-50-2 по ГОСТ 1770 и составляет $\pm 0,12$ см <sup>3</sup> .	

Продолжение таблицы 16

Входная величина	Анализ входной величины
Объем $i$ -ого градуировочного раствора $V_{gp}$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения треугольный Значение оценки: 100 см <sup>3</sup> . Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,2$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_{очн}) = \frac{\Delta V_{gp}}{\sqrt{6}} = 0,08165$ ; Относительная стандартная неопределенность: $u(V_{gp})/V_{gp} = 0,08165/100 = 0,00082$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае колбы мерной 2-100-2 по ГОСТ 1770 и составляет $\pm 0,20$ см <sup>3</sup> .	
объема аликвоты основного раствора, $V_1$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения треугольный Значение оценки: 2 см <sup>3</sup> . Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,02$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_1) = \frac{\Delta V_1}{\sqrt{6}} = 0,00817$ ; Относительная стандартная неопределенность: $u(V_1)/V_1 = 0,00817/2 = 0,00408$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной, по ГОСТ 29227-91, номинальной вместимостью 2 см <sup>3</sup> , предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,02$ см <sup>3</sup>	
Объем пробы, взятый для анализа $V_3$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольный Значение оценки: $V_3 = 10$ см <sup>3</sup> Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,1$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность $u(V_3) = \frac{\Delta V_3}{\sqrt{6}}$ Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(V_3)}{V_3} = \frac{\Delta V_3}{V_3 \sqrt{6}} = \frac{0,1}{10 \sqrt{6}} = 0,00408$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной, по ГОСТ 29227-91, номинальной вместимостью 10 см <sup>3</sup> , предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,1$ см <sup>3</sup>	

Значения пределов допускаемой погрешности пипетки градуированной, взятой для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора, и относительные стандартные неопределенности объемов приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Составляющие неопределенности, обусловленные использованием пипетки градуированной

Входная величина	Диапазон измерений пипетки градуированной	Объем аликвоты, см <sup>3</sup>	Пределы допускаемой погрешности, см <sup>3</sup>	Стандартная неопределенность $u(V_i)$ , см <sup>3</sup>	Относительная стандартная неопределенность $u(V_i)/V_i$
объема аликвоты рабочего раствора, $V_2$ , см <sup>3</sup>	1 см <sup>3</sup>	0,1	0,01	0,0041	0,0408
		0,2		0,0041	0,0204
		0,3		0,0041	0,0136
		0,4		0,0041	0,0102
		0,5		0,0041	0,0082
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной, по ГОСТ 29227-91, номинальной вместимостью 1 см <sup>3</sup> , предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,01$ см <sup>3</sup>					

Рассчитанные значения стандартных неопределенностей массовой концентрации винилацетата в градуировочных растворах  $u(x_i)$  представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Рассчитанные значения стандартных неопределенностей массовой концентрации винилацетата в градуировочных растворах  $u(x_i)$

Номер раствора	Массовая концентрация	Относительная стандартная неопределенность массы навески	Относительная стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве	Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного раствора	Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления рабочего раствора	Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления $i$ -ого градуировочного раствора	Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, использованного для приготовления рабочего раствора	Относительная стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа	Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, взятого для приготовления $i$ -ого градуировочного раствора	Неопределенность, обусловленная отклонением от приспаванных исходных значений $i$ -той массовой концентрации градуировочных растворов
1	0,1	0,0033	0,0012	0,00098	0,00098	0,00082	0,0041	0,0041	0,0408	0,0041
2	0,2								0,0204	0,0043
3	0,3								0,0136	0,0046
4	0,4								0,0102	0,0049
5	0,5								0,0082	0,0054

Неопределенность  $u(C, x_i)$  массовой концентрации винилацетата в  $i$ -ом градуировочном растворе рассчитанная по формуле (43), мг/дм<sup>3</sup>

$$u(C, x_1) = 0,00083;$$

$$u(C, x_2) = 0,00086;$$

$$u(C, x_3) = 0,00092;$$

$$u(C, x_4) = 0,00099;$$

$$u(C, x_5) = 0,00107.$$

Суммарная неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовой концентрации винилацетата в растворе во всех градуировочных растворах рассчитанная по формуле (44), мг/дм<sup>3</sup>

$$u(C, x) = 0,00021 \text{ мг/дм}^3.$$

### 9.3.2.2 Составляющая неопределенности, обусловленная случайными колебаниями выходного сигнала

Исследования, проведенные в разделе 5, показали, что градуировочная характеристика описывается линейной зависимостью (1).

В качестве оценки рассматриваемой составляющей относительной стандартной неопределенности принято максимальное из значений стандартного отклонения, полученных для каждого уровня массовой концентрации винилацетата в градуировочном растворе  $S_{x(отн)}$

$$u(C, y)/C = S_{x(отн)}. \quad (50)$$

Суммарную относительную стандартную неопределенность градуировочной характеристики вычисляли по формуле

$$u_{cp} = \sqrt{u(C, x_i)^2 + u(C, y_i)^2}, \quad (51)$$

Таблица 19 – Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика для винилацетата для диапазона измерений

Массовая концентрация винилацетата в <i>i</i> -ом градуировочном растворе $x_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	Относительные неопределенности массовой концентрации винилацетата в <i>i</i> -ом градуировочном растворе $u(C, x)/C$ , %	Относительные неопределенности измерения сигнала $u(C, y)/C$ , %	Суммарная относительная стандартная неопределенность градуировочной характеристики $u_{zx}$ , %
0,1	2,1	10,4	10,6
0,2	1,1	5,2	5,3
0,3	0,7	3,5	3,6
0,4	0,5	2,6	2,7
0,5	0,4	2,1	2,1

### 9.3.3 Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением

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

$$u_{Frep} = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}} \quad (52)$$

где  $\sigma_r$  – показатель повторяемости, %

В качестве значения составляющей неопределенности, обусловленной смещением метода, примем относительное значение неопределенности, полученной в п. 8.

В таблице 20 приведены составляющие неопределенности, связанные с фактором повторяемости и со смещением метода

Таблица 20 – Составляющие неопределенности, связанные с фактором повторяемости и со смещением метода

Показатель повторяемости, $\sigma_r$ , %	Относительная стандартная неопределенность, $u_{Frep}$ , %	Неопределенность, обусловленная смещением метода измерения, $\frac{u(Rec)}{Rec}$ , %
7,2	5,1	4,7

#### 9.4 Корреляция

Входные величины рассматриваются как некоррелированные.

#### 9.5 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимаются равными единице.

#### 9.6 Суммарная стандартная неопределенность

Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации винилацетата в водной вытяжке в относительном виде определяется суммированием относительных стандартных неопределенностей, связанных со всеми влияющими факторами, рассмотренными выше.

Суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле

$$u_c = \sqrt{(u_{Frep})^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(Rec)}{Rec}\right)^2 + (u_{st})^2 + (u_{zp})^2}. \quad (53)$$

Максимальная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата  $k = 2$  вычисляется по формуле

$$U = u_c \cdot k = 2 u_c. \quad (54)$$

Бюджет неопределенности представлен в таблице 21.



Таблица 21 – Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации винилацетата в водной вытяжке

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %	
Винилацетат	Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	A	$u_{Frep}$	5,1
	Смещение (извлечение)	A	$\frac{u(Rec)}{Rec}$	4,7
	Построение и использование градуировочной характеристики	A	$u_{cp}$	10,6
	Объем пробы, взятый для анализа, $V_3$	B	$\frac{u(V_3)}{V_3}$	0,4
	Стандарт винилацетата		$u_{st}$	0,7
	Суммарная стандартная неопределенность*		$u_c$	13
	Расширенная неопределенность ( $k = 2$ )		$U$	25

\*Суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле:

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

### 9.7 Расширенная неопределенность

Относительная расширенная неопределенность массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках рассчитывается через умножение относительной суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата  $k$ , выбранный в предположении нормального распределения измеряемой величины.

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

$$U(X) = k \cdot u(X)/X = 2 \cdot u(X)/X. \quad (55)$$

### 9.8 Полный результат измерений

Результат измерения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках представляют в форме:

«Массовая концентрация винилацетата в водной вытяжке составила

$$(\bar{X} \pm U) \text{ мг/дм}^3, k = 2, P = 95 \% \quad (56)$$

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации винилацетата, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $U$  – расширенная неопределенность, мг/дм<sup>3</sup>, при коэффициенте охвата  $k = 2, P = 95 \%$  рассчитывается по формуле

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (60)$$

где  $U(X)$  – относительная расширенная неопределенность, %, согласно таблице 21;

0,01 – коэффициент пересчета из процентов в доли единицы.

Значения массовой концентрации и расширенной неопределенности винилацетата указывают с округлением до первого знака.

## **10 Выводы**

Относительная расширенная неопределенность массовых концентраций винилацетата в водной вытяжке, измеренных в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, составляет 25 %.

## Библиография

- [1] «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах Методика измерений методом газовой хроматографии» /: Т.П. Крымская, Д.В. Чеботкова, И.М. Капелько, К.С. Лебединская; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2023. – 43 с.
- [2] ЦАРЯ.2772.001 РЭ Термогигрометр ИВА-6А, ИВА-6Н. Руководство по эксплуатации.
- [3] ТУ 0271-001-45905715-2016 Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый)
- [4] Физико-химические методы анализа: практ. руководство/под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 373 с.
- [5] Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК: пер. с англ. / под общ. ред. Л.А. Конопелько, 2-е изд. – СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. –149 с.
- [6] Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие/ Н.Ю. Ефремова, С.А. Качур. – Минск, 2006. – 60 с.
- [7] 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.
- [8] СТБ 17.13.05-19-2010/ISO/TS 13530:2009 Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество воды. Руководство по аналитическому контролю при проведении химических и физико-химических испытаний воды.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

**Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики измерений «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»  
Часть 2**

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»  
(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НПЦГ»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
государственного предприятия  
«НПЦГ»

\_\_\_\_\_ С.И. Сычик  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023г.

### ОТЧЕТ

**по результатам проведения исследований по оцениванию  
рабочих характеристик (включая показатели точности измерений)  
методики измерений  
«МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВЫДЕЛЯЕМОГО  
ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА, В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ.  
Методика измерений методом газовой хроматографии»**

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора по научной  
работе государственного  
предприятия «НПЦГ»

\_\_\_\_\_ Е.В. Дроздова  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023г.

Разработчики:

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований  
Младший научный сотрудник лаборатории  
хроматографических исследований  
Ведущий химик лаборатории  
хроматографических исследований  
Химик лаборатории  
хроматографических исследований

Т.П. Крымская  
К.С. Лебединская  
И.М. Капелько  
Д.В. Чеботкова

Минск, 2023

## **Часть 2**

# **МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВЫДЕЛЯЕМОГО ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА, В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ.**

**Методика измерений методом газовой хроматографии**

## СОДЕРЖАНИЕ

1 Измерительная задача .....	160
2 Нормативные ссылки .....	160
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	162
4 Процедуры и этапы метрологической аттестации .....	163
5 Расчет градуировочной характеристики .....	164
6 Предел обнаружения, предел количественного определения .....	169
7 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) методики измерений.....	170
8 Оценивание показателя правильности .....	175
9 Алгоритм оценивания неопределенности измерений .....	184
10 Выводы .....	194
БИБЛИОГРАФИЯ .....	195

## **1 Измерительная задача**

1.1 Цель исследований – установление рабочих характеристик методики измерений «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии» для воздушной среды.[1]

1.2 Измерительная задача: измерение массовых концентраций винилацетата в диапазоне от 0,075 до 0,300 мг/м<sup>3</sup> в воздушной среде из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата (далее – образцов) методом газовой хроматографии.

1.3 Измерение массовых концентрации винилацетата в воздушной среде согласно методике измерений, включает следующие операции:

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

Выполнение измерений и условия измерений по методике измерений [1].

## **2 Нормативные ссылки**

В настоящем документе использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации:

СТБ ISO 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 ISO 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.

СТБ 17.13.05-19-2010/ISO/TS 13530:2009. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество



воды. Руководство по аналитическому контролю при проведении химических и физико-химических испытаний воды.

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.

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 16000-6-2016 Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД.

ГОСТ ISO 3696-2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля.

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья.

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

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

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

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

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

СТБ ISO/IEC Guide 98-4-2019 Неопределенность измерений. Часть 4. Роль неопределенности измерений при оценке соответствия.

### 3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

#### 3.1 Средства измерений

Хроматограф газовый, оснащенный двумя ПИД с линейным динамическим диапазоном не менее  $10^7$  и пределом допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала 6 %, термодесорбером двустадийным автоматическим программным обеспечением «Хроматэк Аналитик», версия не ниже 3.0.

ЗАО СКБ  
«Хроматэк»,  
РФ

Аспиратор Хроматэк ПВ-2 с объемными расходами по каналам 1, 2 от 20 до 200 см<sup>3</sup>/мин с пределами основной приведенной погрешности задания объемного расхода в каждой точке не более  $\pm 5$  % и основной относительной погрешностью измерения времени не больше  $\pm 0,5$  %.

ЗАО СКБ  
«Хроматэк»,  
РФ

Термогигрометр цифровой с диапазоном измерений температуры от 0 °С до плюс 60 °С и абсолютной погрешностью не более  $\pm 0,3$  °С, с диапазоном измерений относительной влажности от 0 % до 98 %, с абсолютной погрешностью не более  $\pm 3$  %, диапазоном измерений давления от 525 до 825 гПа, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 1,9$  гПа

[2]

Весы лабораторные электронные специального класса точности AS220/X, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 0,0005$  г, с пределом взвешивания 220 г.

ГОСТ OIML R 76-  
1

#### 3.2 Вспомогательные устройства и лабораторная посуда

Кварцевая капиллярная колонка ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20М, толщиной 1,0 мкм, диаметр каркаса 7 дюймов

«Phenomenex»

Кварцевая капиллярная колонка DB – 624 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – 6% цианопропил-фенил – 94% диметилполисилоксан толщиной 3,0 мкм, диаметр каркаса 5 дюймов

«Agilent  
Technologies»

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

ЗАО СКБ  
«Хроматэк»,  
РФ

Десорбер для кондиционирования сорбционных

ЗАО СКБ

<p>трубок в потоке инертного газа (например десорбер исполнение 214.5.886.045-02 под трубки с внешним диаметром 6,35 мм (0,25"), длиной 89 мм (3,5") совместимость с ТДА (двухстадийный автоматический))</p> <p>Трубка сорбционная комбинированная из нержавеющей стали с уплотнительными прокладками их ПТФЭ (три сорбента в одной трубке): Tenax GR 35/60/Carborack B 60/80/ Carbosieve SIII 60/80, длина 89 мм (3,5"), внешний диаметр 6,35 мм (0,25").</p> <p>Возможно использование трубки, заполненной моносорбентом Tenax GR 35/60</p> <p>Примечание – Для комбинированных трубок указываются данные всех сорбентов от начала к концу сорбционной трубки по направлению отбора. Конец трубки отмечен биркой</p> <p>Микрошприц номинальной вместимостью 10 мм<sup>3</sup>, пределы допускаемой относительной погрешности не более ±1 %</p> <p>Колба мерная 2-100-2, 2-10-2</p> <p>Пипетки 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10</p> <p>Система для деионизации воды Barhstead Easy Pure</p>	<p>«Хроматэк», РФ</p> <p>ЗАО СКБ «Хроматэк», РФ</p> <p>Hamilton, США</p> <p>ГОСТ 1770 ГОСТ 29227-91 «Thermo Scientific», США</p> <p>ГОСТ 25336 ГОСТ 25336 ЗАО «АТЛАНТ», РБ</p>
<p>II</p> <p>Эксикатор 1–240</p> <p>Трубка ТС-Т–6 или ТС-У–6</p> <p>Холодильник МХМ-1806-21</p>	<p>ГОСТ 25336 ГОСТ 25336 ЗАО «АТЛАНТ», РБ</p>
<p>3.3 Реактивы и материалы</p> <p>Винилацетат аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % согласно сертификату анализа (<math>u_{st} = 0,7 \%</math>)</p> <p>Этиловый спирт</p> <p>Воздух сжатый</p> <p>Водород технический</p> <p>Азот газообразный, о.с.ч., с объемной долей основного вещества не менее 99,996 % в баллонах с редуктором</p> <p>Вода второй степени чистоты</p>	<p>«LGC Standard», Германия</p> <p>ГОСТ 5962 ГОСТ 17433 ГОСТ 3022</p> <p>ГОСТ 9293</p> <p>ГОСТ ISO 3696-2013</p>

#### 4 Процедуры и этапы метрологической аттестации

При метрологической аттестации методики измерений устанавливались показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности

(повторяемости и промежуточной прецизионности) определялись в соответствии с п. 7 СТБ ISO 5725-2. Определение смещения осуществлялось согласно п. 5 СТБ ISO 5725-4. Параметры градуировочной характеристики рассчитывались методом наименьших квадратов (МНК) [3].

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) методики измерения были использованы:

- градуировочные растворы с различной массой винилацетата в растворе для установления градуировочных характеристик;
- модельные пробы воздушных вытяжек, с внесенным раствором точной массы винилацетата, для оценки показателя показателей прецизионности и правильности.

Относительная расширенная неопределенность измерений массовой концентрации винилацетата в воздухе рабочей зоны по настоящей методике измерений получена путем анализа значений неопределенности измерений согласно алгоритму, разработанному по СТБ ИСО 5725-6, ГОСТ 34100.3, [4], [5], [6] на основании возможных значений влияющих величин при использовании средств измерений и вспомогательных устройств согласно п. 3.1 и п. 3.2.

## 5 Расчет градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, готовили пять серий градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика по пяти значениям массы винилацетата по всему диапазону определяемых масс.

Расчет градуировочной характеристики проводили методом наименьших квадратов (МНК) согласно [3]. Зависимость площади пика, устанавливаемой хроматографом, от массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, характеризуется прямой

$$y = a + bx, \quad (1)$$

где  $y$  – площадь пика, установленная хроматографом для массы в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, мВ□с;  
 $x$  – масса винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора, мкг;  
 $a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями

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

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (3)$$

где  $N$  – общее количество исследований,  $N = 25$ ;

$x_i$  – приписанное значение массы винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$   $i$ -го градуировочного раствора, мкг;

$y_i$  – площадь пика  $i$ -го градуировочного раствора, мВ·с.

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

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_j)^2}{N - 2}}, \quad (4)$$

где Проверку значимости коэффициента  $a$  проводили по статистическому критерию Стьюдента

$$t_a = \frac{|a|}{S_a}, \quad (5)$$

где расчет стандартного отклонения значения коэффициента регрессии  $a$  производится по формуле

$$S_a = S_0 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}}, \quad (6)$$

Полученное значение  $t_a$  сравниваем с коэффициентом Стьюдента:  $t_{табл} = 2,069$  при доверительной вероятности 95 % и числе степеней свободы  $f = N - 2 = 25 - 2 = 23$ .

При  $t_a \leq t_{табл}$  делается заключение о незначимости коэффициента  $a$ , отклонение свободного члена  $a$  от нуля можно считать случайным. Прямая градуировочного графика проходит через начало координат и определяется функциональной зависимостью

$$y = b_{учн} x. \quad (7)$$

Угловым коэффициентом  $b_{учн}$ , для данной прямой рассчитывается по формуле

$$b_{учн} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2}. \quad (8)$$

Расчет остаточного стандартного отклонения  $S_{0ucn}$ , характеризующего рассеяние результатов экспериментальных данных относительно построенной прямой, проводили по формуле

$$S_{0ucn} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{ucnj})^2}{N-1}}, \quad (9)$$

где  $y_{ucnj}$  – расчетное значение площади пика для градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика  $j$ -ого уровня, полученное по уравнению (7), мВ·с.

Расчет стандартного отклонения  $S_{xj}$ , мкг значения массы винилацетата для  $j$ -ого уровня проводится по формуле согласно п.2.3.3.2 [4]

$$S_{xj} = \frac{S_{o\_ucn}}{b_{ucn}} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{\bar{y}_j^2}{b_{ucn}^2 \sum x_i^2}}, \quad (10)$$

где  $\bar{y}_j$  – среднее значение площади пика для  $p$  измерений градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика одного значения массы винилацетата, мВ·с;

$x_j$  – значение массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора  $j$ -го уровня, мкг;

$p$  – количество градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика одного значения массы ( $p = 5$ ).

Относительное стандартное отклонение для массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора  $j$ -го уровня  $S_{xj(отн)}$

$$S_{xj(отн)} = \frac{S_{xj}}{x_j} \cdot 100\% \quad (11)$$

Результаты исследований приведены на рисунке 1 и в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Исходные данные для построения градуировочного графика (масса винилацетата, площадь пика), стандартные отклонения

№ п/п		Масса винилацетата	Площадь пика				Стандартное отклонение	
			измеренная	средняя	Расчетное значение по формуле (1)	Расчетное значение по формуле (7)	абсолютное	относительное
уровни $j$	серии $i$	$x_i$ , мкг	$y_i$	$Y_{cpj}$	$Y_i$	$Y_{i\text{исп}}$	$S_{xj}$	$S_{xj(\text{отн})} \%$
1	1	0,1875	1262,245	1245,888	1236,947	1216,681	0,0068	3,6
	2		1229,652					
	3		1230,615					
	4		1271,146					
	5		1235,780					
2	1	0,2500	1612,200	1621,982	1638,573	1622,241	0,0068	2,7
	2		1514,744					
	3		1666,823					
	4		1582,867					
	5		1733,278					
3	1	0,3750	2458,805	2390,870	2441,826	2433,362	0,0071	1,8
	2		2366,759					
	3		2332,431					
	4		2413,329					
	5		2383,026					
4	1	0,5000	3361,169	3334,578	3245,079	3244,483	0,0074	1,5
	2		3353,519					
	3		3168,148					
	4		3413,953					
	5		3376,100					
5	1	0,7500	4769,449	4820,691	4851,584	4866,724	0,0082	1,1
	2		4878,859					
	3		4779,596					
	4		4643,577					
	5		5031,976					

Градуировочный график имеет вид:  $y = 6489x$

В качестве норматива стабильности градуировочного графика,  $K$ , принимали границы погрешности значения массы винилацетата в растворе, определяемой по градуировочному графику:

$$K = t_{p,f} \cdot S_{x(\%отн)}, \quad (12)$$

где  $t_{p,f} = 2,064$  – коэффициент распределения Стьюдента при степенях свободы  $f = Np - 2 = 25 - 1 = 24$  и вероятности  $P = 95 \%$ .

Контроль градуировочного графика проводится по 2-ой точке. Для 2-ой точки  $x_j = 0,2500$  мкг,  $S_{x(\%отн)} = 5,6$ .

Норматив стабильности  $K = 2,064 \cdot 2,8 = 5,6 \%$

Таблица 2 – Определение характеристик градуировочного графика

Величина	Обозначение	Значение
Коэффициенты линейной регрессии	$a$	6426,022
	$b$	32,068
Стандартное отклонение разности между экспериментальными и расчетными значениями площади хроматографического пика	$S_0$	97,420
Стандартное отклонение значения коэффициента регрессии $a$	$S_a$	44,660
Стандартное отклонение значения коэффициента регрессии $b$	$S_b$	97,420
Проверка по критерию Стьюдента	$t_a$	0,718
Табличное значение коэффициента Стьюдента	$t_{табл}$	2,069
Исправленный коэффициент линейной регрессии	$b_{исп}$	6488,965
Остаточное стандартное отклонение рассеяния результатов экспериментальных данных относительно градуировочного графика	$S_{0\_исп}$	96,432
Норматив стабильности градуировочного графика для 2-ой точки при $x_j = 0,2500$ мкг, $S_{x(\%отн)} = 2,736$ %	$K$	5,6

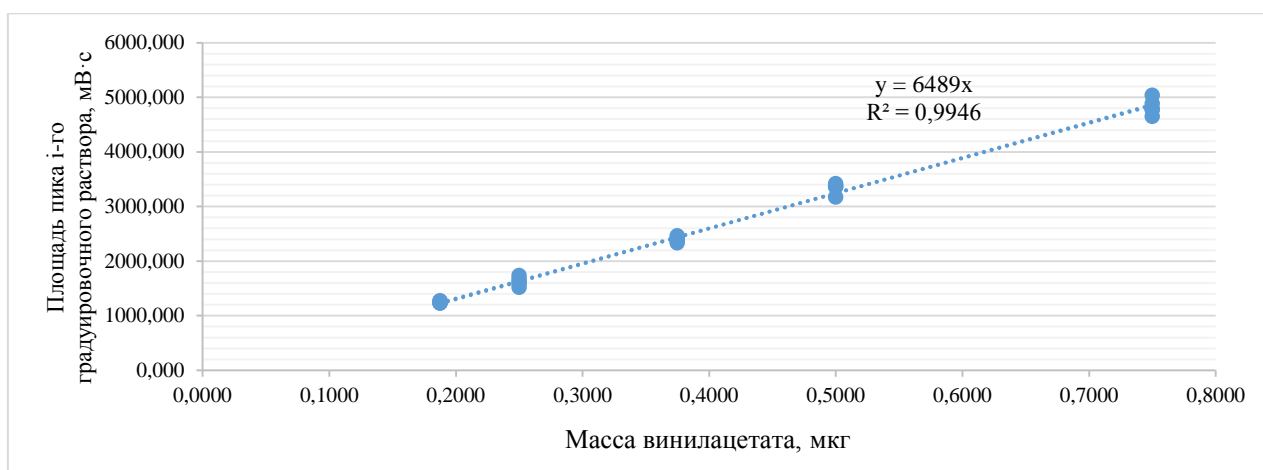


Рисунок 1 – Градуировочный график зависимости площади пика винилацетата от массы винилацетата

Гипотезу линейности градуировочной зависимости проверяют путем сравнения остаточной дисперсии  $S_0^2$  и дисперсии разброса внутри повторных определений  $S_{внгр}^2$  по критерию Фишера при уровне значимости 5 % со степенями свободы числителя  $f_1 = (Np - 2)$  и степенями свободы знаменателя  $f_2 = N \cdot (p - 1)$ .

$$F_{calc} = \frac{S_0^2}{S_{внгр}^2} \leq F_{crit} , \quad (13)$$

Дисперсию разброса внутри повторных определений считают по формуле

$$S_{внгр-j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^z (y_{ji} - y_j)^2}{n \cdot (p - 1)} . \quad (14)$$



Значение  $F_{calc}$  сопоставляют с табличным значением  $F_{crit}$ . Если  $F_{calc} < F_{crit}$ , то дисперсия  $S_{внгр}^2$  незначима, остаточная дисперсия определяется в основном воспроизводимостью измерений, поэтому градуировочную зависимость можно считать строго линейной. Если  $F_{calc} > F_{crit}$ , то дисперсия  $S_{внгр}^2$  значима, и градуировочный график неадекватно описывает зависимость  $Y=f(X)$ .

Критическое значение критерия Фишера при уровне значимости 5 % со степенями свободы числителя  $f_1 = 23$  и степенями свободы знаменателя  $f_2 = 20$ ,  $F_{crit} = 2,092$ . Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Проверка гипотезы о линейности градуировочного графика винилацетата по Фишеру

Соединение	$S_{внгр}^2$	$S_0^2$	$F_{calc}$	$F_{crit}$	Линейность
винилацетат	11159	9299	0,833	2,092	линейная

Линейность графика зависимости площади пика винилацетата от массы винилацетата подтверждена в пределах требуемого диапазона.

## 6 Предел обнаружения, предел количественного определения

Для метода с линейной калибровочной функцией предел обнаружения,  $x_{LD}$ , мкг, может быть оценен следующим образом [7]

$$x_{LD} = 4 \cdot S_{x1}, \quad (15)$$

где  $x_{LD}$  – предел обнаружения;

$S_{x1}$  – стандартное отклонение аналитического сигнала первого уровня значения массы винилацетата в растворе.

Предел количественного определения,  $x_{LQ}$ , мкг, представляет собой концентрацию определяемого вещества, которая может быть уверенно определена с приемлемым уровнем точности. Предел количественного определения, может быть выражен как

$$x_{LQ} = 3 \cdot x_{LD}. \quad (16)$$

В случае определения винилацетата предел обнаружения и предел количественного определения по (16), (17) равны:

$$x_{LD} = 4 \cdot 0,0068 = 0,027 \text{ мкг},$$

$$x_{LQ} = 3 \cdot 0,027 = 0,081 \text{ мкг}.$$

С учетом воздуха, отобранного для анализа:

$$x_{LQ} = \frac{0,081 \text{ мкг}}{2,5 \text{ дм}^3} = 0,032 \text{ мг/м}^3.$$

## 7 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) методики измерений

7.1 Показатели повторяемости и промежуточной прецизионности определяли в соответствии с п.7 и Приложением В.2 СТБ ISO 5725-2.

В связи с отсутствием образцов с установленным значимым содержанием винилацетата использовали модельные пробы.

В качестве модельных проб используют воздушные вытяжки с известной массовой концентрацией винилацетата. Градуировочные растворы №1, №3, №5, приготовленные по п.9.1.2., вносили в количестве 1 мм<sup>3</sup> на сорбент сорбционной трубки.

Экспериментальные данные были получены при проведении внутрилабораторных исследований для каждого уровня  $j$  ( $j = 3$ ) в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время» и «оператор» проведено по 16 определений ( $p = 16$ ). Каждое определение включало 2 единичных результата испытаний ( $n = 2$ ), полученных в условиях повторяемости.

Общее количество измерений в условиях промежуточной прецизионности для всех отобранных массовых концентраций составило  $np = 2 \cdot 16 = 32$  результатов измерений.

Исходные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Измеренные массовые концентрации винилацетата в образцах для исследования (для диапазона измерений по методике измерений [1] от 0,075 до 0,3 мг/м<sup>3</sup>)

Номер образца для исследования $i$	Уровень $j$ , мг/м <sup>3</sup>					
	№1		№2		№3	
	0,075		0,150		0,300	
Полученные массовые концентрации, мг/м <sup>3</sup>						
1	0,0779	0,0808	0,1388	0,1408	0,2796	0,2718
2	0,0758	0,0702	0,1255	0,1376	0,3190	0,3093
3	0,0810	0,0848	0,1287	0,1270	0,3155	0,3150
4	0,0728	0,0716	0,1355	0,1354	0,2940	0,2898
5	0,0792	0,0822	0,1246	0,1398	0,2933	0,3265
6	0,0679	0,0728	0,1431	0,1321	0,2930	0,2787
7	0,0728	0,0730	0,1386	0,1400	0,3057	0,2854
8	0,0693	0,0691	0,1448	0,1419	0,2850	0,2823
9	0,0607	0,0693	0,1463	0,1490	0,2883	0,2970
10	0,0677	0,0671	0,1354	0,1440	0,2943	0,2954
11	0,0616	0,0660	0,1422	0,1394	0,3005	0,2860
12	0,0626	0,0638	0,1465	0,1565	0,2987	0,2940
13	0,0641	0,0720	0,1482	0,1450	0,2941	0,2915

Продолжение таблицы 4

Номер образца для исследования	Уровень $j$ , мг/м <sup>3</sup>					
	№1		№2		№3	
	0,075		0,150		0,300	

<i>i</i>	Полученные массовые концентрации, мг/м <sup>3</sup>					
14	0,0705	0,0720	0,1420	0,1478	0,2837	0,2879
15	0,0790	0,0719	0,1398	0,1291	0,2764	0,2966
16	0,0724	0,0750	0,1509	0,1521	0,2857	0,3021

В таблице 5 представлены средние значения  $\bar{X}_{ij}$ , мг/м<sup>3</sup>, вычисленные по формуле

$$\bar{X}_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n_{ij}} X_{ijk}, \quad (17)$$

где *i* – номер измерения;

*j* – уровни массовых концентраций, характеризующие нижний, средний и верхний уровни диапазона измерений методики измерений [1];

$X_{ijk}$  – *k*-ое параллельное измерение массовой концентрации винилацетата на *j*-ом уровне при *i*-ом наборе условий измерений, мг/м<sup>3</sup>;

*n* – количество повторных измерений в условиях повторяемости, *n* = 2.

Таблица 5 – Средние значения ячеек (исходных данных из таблицы 4)

Номер образца для исследования <i>i</i>	Уровень <i>j</i> , мг/м <sup>3</sup>		
	0,075	0,150	0,300
	Средние значения полученных массовых концентраций, мг/м <sup>3</sup>		
1	0,0794	0,1398	0,2757
2	0,0730	0,1316	0,3142
3	0,0829	0,1279	0,3153
4	0,0722	0,1355	0,2919
5	0,0807	0,1322	0,3099
6	0,0704	0,1376	0,2859
7	0,0729	0,1393	0,2956
8	0,0692	0,1434	0,2837
9	0,0650	0,1477	0,2927
10	0,0674	0,1397	0,2949
11	0,0638	0,1408	0,2933
12	0,0632	0,1515	0,2964
13	0,0681	0,1466	0,2928
14	0,0713	0,1449	0,2858
15	0,0755	0,1345	0,2865
16	0,0737	0,1515	0,2939

Результаты (средние арифметические, в пределах каждого уровня), подвергались проверке на наличие выбросов с применением критерия Граббса (п. 7.3.4 СТБ ISO 5725-2).

Статистика Граббса (для одного выбросового наблюдения) рассчитывается по формулам:

– для проверки наибольшего значения из рассматриваемой совокупности

$$G_p = \frac{(\bar{X}_{ij\max} - \bar{\bar{X}}_j)}{s_j}, \quad (18)$$

где  $\bar{X}_{ij\max}$  – наибольшее значение массовой концентрации винилацетата из рассматриваемой совокупности средних арифметических на  $j$ -ом уровне, мг/м<sup>3</sup>;

$\bar{\bar{X}}_j$  – общее среднее значение массовой концентрации винилацетата на  $j$ -ом уровне, мг/м<sup>3</sup>, рассчитанное по формуле

$$\bar{\bar{X}}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{X}_{ij}, \quad (19)$$

$s_j$  – стандартное отклонение средних арифметических на  $j$ -ом уровне, мг/м<sup>3</sup>, рассчитанное по формуле

$$s_j = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{X}_{ij} - \bar{\bar{X}}_j)^2}; \quad (20)$$

– для проверки наименьшего значения из рассматриваемой совокупности средних арифметических на  $j$ -ом уровне

$$G_1 = \frac{(\bar{\bar{X}}_j - \bar{X}_{ij\min})}{s_j}, \quad (21)$$

где  $\bar{X}_{ij\min}$  – наименьшее значение массовой концентрации винилацетата из рассматриваемой совокупности средних арифметических на  $j$ -ом уровне, мг/м<sup>3</sup>.

Расчетные данные для статистики критерия Граббса представлены в таблице 6

Таблица 6 – Статистика критерия Граббса

Общее среднее значение массовой концентрации винилацетата	Уровень $j$ , мг/м <sup>3</sup>			
	$\bar{\bar{X}}_j$	0,075	0,150	0,300
		0,0718	0,1403	0,2943
Стандартное отклонение средних арифметических на $j$ -ом уровне	$s_j$	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$
Критерий Граббса $G_p$		1,915	1,601	1,939
Критерий Граббса $G_1$		1,477	1,768	1,714
$G_{крит} 1\%$		2,852		
$G_{крит} 5\%$		2,585		

Критические значения критерия Граббса (для идентификации одного выбросового наблюдения) при количестве групп данных  $p = 16$  и  $n = 2$  будут равны: при уровне значимости 5 % –  $G_{pкрит} = 2,585$ , при уровне значимости 1 % –  $G_{pкрит} = 2,852$ .

Рассчитанные значения критерия Граббса меньше своего 5%-го критического значения, следовательно, полученные результаты признаются корректными.

В таблице 7 представлены вычисленные меры рассеяния внутри ячеек и результаты проверки совокупности мер рассеяния на наличие выбросов. Так как во всех ячейках содержатся по два результата параллельных измерений, то стандартные отклонения  $S_{ij}$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитываются в соответствии с п.7.2.10 СТБ ISO 5725-2 по формуле

$$S_{ij} = \frac{|X_{ij1} - X_{ij2}|}{\sqrt{2}}, \quad (22)$$

Таблица 7 – Стандартные отклонения  $S_{ij}$ , квадраты стандартных отклонений  $S_{ij}^2$

Номер образца <i>i</i>	Уровень <i>j</i> , мг/м <sup>3</sup>					
	0,075		0,150		0,300	
	$S_{ij}$	$S_{ij}^2$	$S_{ij}$	$S_{ij}^2$	$S_{ij}$	$S_{ij}^2$
1	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$4,21 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$
2	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$8,56 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-5}$	$6,86 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$
3	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$7,22 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
4	$8,49 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$7,07 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-9}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$
5	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	<b><math>1,16 \cdot 10^{-4}</math></b>	$2,35 \cdot 10^{-2}$	<b><math>5,51 \cdot 10^{-4}</math></b>
6	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$7,78 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
7	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$9,90 \cdot 10^{-4}$	$9,80 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$
8	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$4,21 \cdot 10^{-6}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$
9	$6,08 \cdot 10^{-3}$	<b><math>3,70 \cdot 10^{-5}</math></b>	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	$3,78 \cdot 10^{-5}$
10	$4,24 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$7,78 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-7}$
11	$3,11 \cdot 10^{-3}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
12	$8,49 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$7,07 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
13	$5,59 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$
14	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$
15	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$7,57 \cdot 10^{-3}$	$5,72 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$

	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	$8,49 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$
--	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

Наличие выбросов среди совокупности стандартных отклонений на каждом уровне проверяли по критерию Кохрена (п. 7.3.3 СТБ ISO 5725-2)

$$C = \frac{S_{j \max}^2}{\sum_{i=1}^p s_{ij}^2}, \quad (23)$$

где  $S_{j \max}$  – наибольшее стандартное отклонение в совокупности стандартных отклонений на  $j$ -ом уровне, мг/м<sup>3</sup>.

$s_{ij}$  – стандартное отклонение в измерениях единичного образца для исследований из определенного уровня массовых концентраций, характеризующего или нижнее, или среднее, или верхнее значение диапазона измерений методики измерений, мг/м<sup>3</sup>.

Рассчитанные значения критерия Кохрена представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Рассчитанные значения критерия Кохрена

Уровень $j$ , мг/м <sup>3</sup>			
$\max S_{ij}^2$	0,075	0,150	0,300
	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$5,51 \cdot 10^{-4}$
$C$	0,242	0,267	0,379
$C_{\text{крит } 1\%}$	0,553		
$C_{\text{крит } 5\%}$	0,452		

При количестве наборов условий измерений  $p = 16$  и количестве параллельных измерений  $n = 2$ , 5%-ное критическое значение для критерия Кохрена составляет 0,452, 1%-ное – 0,553.

Рассчитанные значения критерия Кохрена меньше своего 5%-го критического значения, следовательно, полученные результаты признаются корректными.

Расчет общего среднего значения  $\bar{X}_j$ , мг/м<sup>3</sup>, дисперсий повторяемости  $S_{rj}^2$ , мг/м<sup>3</sup>, промежуточной прецизионности  $S_{RI(TO)j}^2$ , мг/м<sup>3</sup>, результатов измерений, выполненных в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время», «оператор», проводили согласно правилам дисперсионного анализа по пп.7.4.4, 7.4.5 СТБ ISO 5725-2 и п 8.2 СТБ ИСО 5725-3

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (X_{ij1} - X_{ij2})^2}{2p}, \quad (24)$$

$$S_{Lj(TO)}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{X}_{ij} - \bar{\bar{X}}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2}, \quad (25)$$

$$S_{RI(TO)}^2 = S_{Lj(TO)}^2 + S_{rj}^2 \quad (26)$$

Показатели прецизионности для методики измерений были установлены следующим образом:

– показатель повторяемости  $\sigma_r$ , %, устанавливаем, как максимальное относительное стандартное отклонение повторяемости из значений, рассчитанных для каждого уровня

$$\sigma_r, \% = \frac{S_r}{\bar{X}} \cdot 100 \%, \quad (27)$$

– показатель промежуточной прецизионности  $\sigma_{RI(TO)j}$ , %, устанавливаем, как максимальное относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности из значений, рассчитанных для каждого уровня

$$\sigma_{RI(TO)}, \% = \frac{S_{RI(TO)}}{\bar{X}} \cdot 100 \%. \quad (28)$$

На основании данных, полученных по формулам (28) и (29), в соответствии с пп. 4.1, 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6 устанавливаем предел повторяемости,  $r$ , и предел промежуточной прецизионности,  $R_{I(TO)}$

$$r = 2,8 \cdot \sigma_r \%, \quad (29)$$

$$R_{I(TO)} = 2,8 \cdot \sigma_{RI(TO)} \%. \quad (30)$$

Рассчитанные по данным из таблиц 4,5 для каждого уровня значения,  $\bar{X}_j, S_{rj}^2, S_{RI(TO)j}^2$ , принятые значения показателей повторяемости  $\sigma_r$ , %, и промежуточной прецизионности  $\sigma_{RI(TO)}$ , %, результатов измерений, выполненных в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время», «оператор», представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Общие средние, показатели повторяемости и промежуточной прецизионности, принятые значения показателей повторяемости и промежуточной прецизионности при измерении массовых концентраций винилацетата

Уровень, $j$	$\bar{X}_j$ , мг/м <sup>3</sup>	Дисперсия повторяемости $S_{rj}^2$ , мг/м <sup>3</sup>	Показатель повторяемости $\sigma_r$ , %	Дисперсия промежуточной прецизионности $S_{RI(TO)j}^2$ , мг/м <sup>3</sup>	Показатель промежуточной прецизионности $\sigma_{RI(TO)j}$ , %
1	0,0718	$9,55 \cdot 10^{-6}$	4,3	$3,85 \cdot 10^{-5}$	8,6
2	0,1403	$2,07 \cdot 10^{-5}$	3,7	$6,28 \cdot 10^{-5}$	5,6
3	0,2943	$9,09 \cdot 10^{-5}$	3,2	$1,63 \cdot 10^{-4}$	4,3
Принято:			$\sigma_r = 4,3\%$		$\sigma_{RI(TO)} = 8,6\%$
			$r = 12 \%$	$R_{I(TO)} = 24 \%$	

## 8 Оценивание показателя правильности

Правильность метода оценивается показателем степени извлечения.

Степень извлечения винилацетата изучалась в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем измерения проб без добавки и с известной добавкой винилацетата.

В связи с отсутствием образцов с установленным значимым содержанием винилацетата использовали модельные пробы.

В качестве модельных проб используют воздушные вытяжки с известной массовой концентрацией винилацетата. Градуировочный раствор №1, приготовленный по п.9.1.2., вносили в количестве  $1 \text{ мм}^3$  на сорбент сорбционной трубки.

Величину степени извлечения метода,  $Rec$ , получали по формуле

$$Rec_i = \frac{P_i - P_o}{\gamma} \quad (31)$$

где  $P_i$  – результат единичного определения массовой концентрации винилацетата в пробе с добавкой,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;

$P_o$  – массовая концентрация винилацетата в пробе без добавки,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;

$\gamma$  – массовая концентрация вещества, внесенного в образец для исследования,  $\text{мг}/\text{м}^3$ .

Устанавливали среднюю степень извлечения по формулам

$$\overline{Rec} = \frac{(\overline{P} - P_o)}{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} Rec_i}{n}, \quad (32)$$

где  $\overline{P}$  – среднее арифметическое результатов определения массовой концентрации вещества в образцах для исследования,  $\text{мг}/\text{м}^3$ , определяют по формуле

$$\overline{P} = \frac{\sum_{i=1}^{n=16} P_i}{n}, \quad (33)$$

где  $n$  – число измеренных проб с добавкой ( $n = 16$ ).

При  $P_o = 0$  расчет стандартной неопределенности степени извлечения  $u(\overline{Rec})$  проводили по формуле

$$u(\overline{Rec}) = \overline{Rec} \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{осн}})}{V_{\text{осн}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{зп}})}{V_{\text{зп}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_B)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{\overline{P}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (34)$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы винилацетата, взятого для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве, %;

$w$  – содержание винилацетата в реактиве, %;

$u(V_{\text{осн}})$  – стандартная неопределенность объема основного градуировочного раствора,  $\text{см}^3$ ;



$V_{\text{осн}}$  – объем основного градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_i)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного градуировочного раствора, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_i$  – объем аликвоты основного градуировочного раствора, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{зп}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{зп}}$  – вместимость мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора (объем  $i$ -ого градуировочного раствора), см<sup>3</sup>;

$u(V_B)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента), см<sup>3</sup>;

$V_B$  – объем раствора пробы, (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента), см<sup>3</sup>;

$u(\bar{P})$  – неопределенность измеренной концентрации винилацетата в образцах для исследования с добавками, мг/м<sup>3</sup>;

$$u(\bar{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=16} (\bar{P} - P_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (35)$$

$u(V)$  – стандартная неопределенность, объема воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям  $V$ , дм<sup>3</sup>

$V$  – объем отобранного воздуха.

Неопределенность массы вещества определяют как разницу между массами тары с веществом и пустой тары, т.е. процедуру взвешивания производят дважды, неопределенность массы вещества,  $u(m)$ , г, будет рассчитываться по формуле

$$u(m) = \frac{\Delta_m}{\sqrt{3}} \sqrt{2}, \quad (36)$$

Для построения градуировочного графика использовался стандарт винилацетата с содержанием основного действующего вещества 99,8 % соответственно. Относительная стандартная неопределенность  $u(w)$ , %, рассчитывается в предположении прямоугольного распределения в указанных границах по формуле

$$u(w) = \frac{\Delta_w}{\sqrt{3}}, \quad (37)$$

Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массы винилацетата в  $i$ -м градуировочном растворе приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массы винилацетата

Входная величина	Анализ входной величины
------------------	-------------------------

Содержание винилацетата в реактиве в долях единицы $w$	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: 99,8 % Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm(1 - 0,998) = 0,002$ Стандартная неопределенность: $u(w) = \frac{\Delta w}{\sqrt{3}} = \frac{0,002}{\sqrt{3}} = 0,001155$ Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(w)}{w} = \frac{0,00115}{0,998} = 0,001157$
Интервал, в котором находится значение входной величины, равен относительному отклонению содержания винилацетата в реактиве $\pm \Delta w = \pm(1 - w)$ .	

Продолжение таблицы 10

Входная величина	Анализ входной величины
Масса винилацетата $m$ , мг	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: $m = 125$ мг Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5$ мг Стандартная неопределенность: $u(m) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = \frac{0,5}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 0,4082 \text{ мг}$ Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(m)}{m} = \frac{0,4082 \text{ мг}}{125 \text{ мг}} = 0,0033$
Исходя из данных о применяемых лабораторных весах, приведенных в паспорте, пределы погрешности взвешивания составляют $\pm \Delta m = \pm 0,5$ мг. Т.к. процедуру взвешивания проводят дважды, в выражение для расчета стандартной неопределенности вводился множитель $\sqrt{2}$	

Стандартные неопределенности вместимости мерных колб  $V_{осн}$ ,  $V_{гр}$ ,  $\text{см}^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении основного и градуировочных растворов, а также стандартная неопределенность аликвоты основного градуировочного раствора  $V_i$ ,  $\text{см}^3$ , взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора с заданной массовой концентрацией винилацетата, стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента)  $V_B$ ,  $\text{см}^3$ , взятого для проведения анализа, будут определяться на основании информации о пределах допускаемой погрешности номинальной вместимости мерной посуды и номинальных объемов применяемой посуды  $\pm \Delta_n$  в предположении треугольного распределения величины в указанных границах

$$u(V_n) = \frac{\Delta_n}{\sqrt{6}}, \text{ см}^3, \quad (38)$$

Относительные стандартные неопределенности вместимости мерных колб  $V_{осн}$ ,  $V_{зр}$ ,  $\text{см}^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении основного и градуировочных растворов, а также относительная стандартная неопределенность аликвоты основного градуировочного раствора  $V_i$ ,  $\text{см}^3$ , взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора с заданной массовой концентрацией винилацетата, относительная стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента)  $V_B$ ,  $\text{см}^3$ , взятого для проведения анализа, будут определяться на основании формулы

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{u(V_n)}{V_n} \quad (39)$$

где  $u(V_n)$  – стандартные неопределенности вместимости мерных колб мерных колб  $V_{осн}$ ,  $V_{зр}$ ,  $\text{см}^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении основного и градуировочных растворов, а также стандартная неопределенность аликвоты основного градуировочного раствора  $V_i$ ,  $\text{см}^3$ , взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора с заданной массовой концентрацией винилацетата, стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента)  $V_B$ ,  $\text{см}^3$ ;  
 $V_n$  – вместимости мерных колб  $V_{осн}$ ,  $V_{зр}$ ,  $\text{см}^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении основного и градуировочных растворов, объем аликвоты основного градуировочного раствора  $V_i$ ,  $\text{см}^3$ , взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора с заданной массовой концентрацией винилацетата, а также объем раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента)  $V_B$ ,  $\text{см}^3$ .

Значения пределов допускаемой погрешности колбы и используемой мерной посуды и относительные стандартные неопределенности вместимости колб и используемой мерной посуды приведены в таблице 11.

Неопределенность, связанная с температурным расширением жидкостей градуировочных растворов в следствие отличия температуры от  $20^\circ\text{C}$ , и относительные стандартные неопределенности вместимости мерной посуды была признана незначительной.

Таблица 11 – Значения пределов допускаемой погрешности колбы и используемой мерной посуды и относительные стандартные неопределенности вместимости колб и используемой мерной посуды

Входная величина	Анализ входной величины
------------------	-------------------------

Объем основного раствора, $V_{осн}$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 100 см <sup>3</sup> Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,20$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_{осн}) = \frac{\Delta V_{осн}}{\sqrt{6}} = \frac{0,2 \text{ см}^3}{\sqrt{6}} = 0,0816 \text{ см}^3$ Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V_{осн})}{V_{осн}} = \frac{0,0816 \text{ см}^3}{100 \text{ см}^3} = 0,00082$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае колбы мерной 2-100-2 по ГОСТ 1770 и составляет $\pm 0,2$ см <sup>3</sup> .	

### Продолжение таблицы 11

Входная величина	Анализ входной величины
Объем аликвоты основного раствора, взятого для добавки $V_i$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 1,5 см <sup>3</sup> Интервал, в котором находится значение входной величины $\pm 0,02$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_i) = \frac{\Delta V_i}{\sqrt{6}} = \frac{0,02 \text{ см}^3}{\sqrt{6}} = 0,0082 \text{ см}^3$ Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V_i)}{V_i} = \frac{0,0082 \text{ см}^3}{1,5 \text{ см}^3} = 0,0054$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемой погрешности используемой мерной посуды, в данном случае пипетки градуированной номинальной вместимостью 2 см <sup>3</sup> 2-го класса точности. Предел допускаемой погрешности $\pm 0,02$ см <sup>3</sup>	
Объем $i$ -ого градуировочного раствора $V_{сп}$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 10 см <sup>3</sup> . Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,05$ см <sup>3</sup> Стандартная неопределенность: $u(V_{сп}) = \frac{\Delta V_{сп}}{\sqrt{6}} = \frac{0,05 \text{ см}^3}{\sqrt{6}} = 0,0204 \text{ см}^3$ Относительная стандартная неопределенность:

	$\frac{u(V_{zp})}{V_{zp}} = \frac{0,0204 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 0,00204$
<p>Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае колбы мерной 2-10-2 по ГОСТ 1770 и составляет <math>\pm 0,05 \text{ см}^3</math>.</p>	

Продолжение таблицы 11

Входная величина	Анализ входной величины
Объем раствора пробы $V_B$ , $\text{см}^3$	<p>Тип оценивания неопределенности: В            Вид распределения: треугольное            Значение оценки: <math>V_B = 0,001 \text{ см}^3</math> (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента КТ)            Интервал, в котором находится значение входной величины: <math>\pm 1,0 \%</math>            Стандартная неопределенность, обусловленная отклонением действительного сливаемого объема микрошприца от номинального:</p> $u(V\Delta_B) = \frac{\Delta \cdot V_B}{100 \cdot \sqrt{6}} = \frac{1\% \cdot 0,010 \text{ см}^3}{100\% \cdot \sqrt{6}} = 0,0000408 \text{ см}^3$ <p>Стандартная неопределенность, обусловленная случайной погрешностью используемого микрошприца:</p> $u(V_{S_v,B}) = \frac{S_v \cdot V_B}{100} = \frac{1\% \cdot 0,001 \text{ см}^3}{100\%} = 0,00001 \text{ см}^3$

	Стандартная неопределенность: $u(V_B) = \sqrt{u(V\Delta_B)^2 + u(V_{Sv,B})^2} = 0,0000420 \text{ см}^3$ Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V_B)}{V_B} = \frac{0,0000420 \text{ см}^3}{0,001 \text{ см}^3} = 0,0420$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых систематической составляющей основной относительной погрешности микрошприца «Hamilton» №701, используемый объем – 1,0 мм <sup>3</sup> . Предел допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности составляет ± 1,0 %. Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей относительной погрешности для 10 мкл составляет $S_v = 1.0 \%$	

Для установления значимости средней степени извлечения от 1, проводили проверку по статистическому критерию  $t$ :

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})}, \quad (40)$$

Найденное значение  $t$  сравнивали с двусторонним критическим значением 5 % точки распределения Стьюдента с  $n - 1 = 16 - 1 = 15$  степенями свободы (уровень доверия 95 %):  $t_{crit} = 2,13$ .

При  $t > t_{crit}$  неопределенность извлечения вычисляли по формуле

$$u(Rec) = \sqrt{\left(\frac{|1 - \overline{Rec}|}{t_{crit}}\right)^2 + u(\overline{Rec})^2}, \quad (41)$$

при  $t < t_{crit}$  неопределенность извлечения вычисляли по формуле

$$u(Rec) = \frac{t_{crit} \cdot u(\overline{Rec})}{1,96}. \quad (42)$$

Результаты приведены в таблице 12-13.

Таблица 12 – Результаты исследований по извлечению

№ п/п	Результат единичного измерения содержания винилацетата в пробе с добавкой	Содержание винилацетата, внесенного в пробу	Величина степени извлечения
$i$	$P_i, \text{ мг/м}^3$	$\gamma, \text{ мг/м}^3$	$Rec_i$
1	0,0779	0,0750	1,039
2	0,0758	0,0750	1,011
3	0,0810	0,0750	1,080
4	0,0728	0,0750	0,971
5	0,0792	0,0750	1,056
6	0,0679	0,0750	0,905
7	0,0728	0,0750	0,971
8	0,0693	0,0750	0,924
9	0,0607	0,0750	0,809

10	0,0677	0,0750	0,903
11	0,0616	0,0750	0,821
12	0,0626	0,0750	0,835
13	0,0641	0,0750	0,855
14	0,0705	0,0750	0,940
15	0,0790	0,0750	1,053
16	0,0724	0,0750	0,965

Таблица 13 – Оценка показателя правильности

Величина	Обозначение	Значение
Количество измерений	$n$	16
Средняя степень извлечения винилацетата	$Rec$	0,946
Среднее арифметическое результатов определения винилацетата в образцах для исследования с добавкой, мг/м <sup>3</sup>	$P_{cp}$	0,0710
Масса вещества в образцах для исследования без добавки, мг/м <sup>3</sup>	$P_o$	0,0000
Неопределенность измеренной концентрации в образцах для исследования с добавкой, мг/м <sup>3</sup>	$u(P_{cp})$	0,0016
Относительная стандартная неопределенность массы винилацетата, взятого для приготовления основного градуировочного раствора, г	$u(m)/m$	0,0007
Относительная стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве	$u(w)/w$	0,0012

Продолжение таблицы 13

Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного градуировочного раствора винилацетата	$u(V_{очн})/V_{очн}$	0,0008
Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты основного градуировочного раствора, внесенного в образец для исследования (добавка)	$u(V_i)/V_i$	0,0054
Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления $i$ -ого градуировочного раствора винилацетата	$u(V_{zp})/V_{zp}$	0,0020
Относительная стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента)	$u(V_B)/V_B$	0,0420
Относительная стандартная неопределенность, объема воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям	$u(V)/V$	0,0578
Стандартная неопределенность степени извлечения	$u(Rec)$	0,0678
Статистический критерий для установления значимости отклонения средней степени извлечения от 1	$t$	0,795
Число степеней свободы	$f=n-1$	15

<i>t</i> -критерий Стьюдента	$t_{crit}$	2,13 ( $t < t_{crit}$ )
Абсолютная стандартная неопределенность извлечения	$u(Rec)$	0,0738
Относительная стандартная неопределенность извлечения, %	$u(Rec)/\bar{Rec}$	7,8

Как видно из данных таблицы 12-13  $t$  для винилацетата в исследуемых образцах  $< t_{crit}$ , следовательно, потери при пробоизвлечении незначительны.

## 9 Алгоритм оценивания неопределенности измерений

Расчет неопределенности измерений проводили в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, СТБ ИСО 5725-6, [7], [8], [9].

### 9.1 Описание измеряемой величины

Для количественного определения массовой концентрации винилацетата предварительно строят градуировочную характеристику, применяя растворы с заданной массой винилацетата в 1 мм<sup>3</sup>. При этом выполняют следующие операции:

9.1.1 Приготовление основного раствора винилацетата в этиловом спирте.

В мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, содержащей около 30-40 см<sup>3</sup> этилового спирта, взвешивают навеску винилацетата от 100 до 150 мг с точностью до 0,5 мг и доводят объем раствора этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию винилацетата в основном растворе  $C$ , мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot w}{V_{осн}}, \quad (43)$$

где  $m$  – масса навески винилацетата, мг;

$w$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

$V_{осн}$  – вместимость мерной колбы,  $V_{осн} = 100$  см<sup>3</sup>.

9.1.2 Приготовление градуировочных растворов винилацетата для установления градуировочной характеристики

Градуировочные растворы винилацетата готовят в мерных колбах вместимостью 10 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую мерную колбу, содержащую около 2–3 см<sup>3</sup> этилового спирта, вносят основной раствор, в количестве в соответствии с таблицей 14, доводят уровень этиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 14– Схема приготовления градуировочных растворов винилацетата

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
--------------------------------	---	---	---	---	---



Объем основного раствора, см <sup>3</sup>	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0
Масса винилацетата в 1 мм <sup>3</sup> градуировочного раствора, мкг	0,1875	0,2500	0,3750	0,5000	0,7500

## 9.2 Модель измерений

Согласно п 7.7.1 [4] в математической модели необходимо учесть оценку прецизионности и оценку смещения метода. Учтем эти оценки в уравнении модели измерений в виде поправочных множителей (Пример А.4, [4]). Разброс показаний между определениями учтем в виде поправочного множителя  $F$ . Смещение метода, учитывающее потери при сорбции винилацетата из воздушной среды на сорбент, учтем в виде коэффициента  $Rec$ .

Модель измерения массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, с учетом вышеизложенного и математического преобразования, можно записать в следующем виде

$$X = \frac{G \cdot F}{V_0 \cdot Rec}, \quad (44)$$

где  $G$  – масса винилацетата в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

$V_0$  – объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>;

$F$  – поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации, в относительных единицах, значение оценки 1;

$Rec$  – степень извлечения в относительных единицах, значение оценки 1.

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений.

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

1) объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>;

2) градуировочная характеристика, т.е. случайные колебания при измерении площадей пиков, которые оказывают влияние как на отклики при проведении градуировки, так и на измеряемый отклик  $G$ ;

3) градуировочная характеристика, т.е. случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массы винилацетата в градуировочных растворах;

4) возможные расхождения между параллельными определениями (фактор сходимости,  $F_{cx}$ );

Повторяемость необходимо учесть в уравнении модели измерений в виде поправочного множителя (п. 5.1 и п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6).

5) смещение метода измерений.

Перечень входных величин для оценки суммарной стандартной неопределенности при измерении массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке представлен в таблице 15.

Таблица 15 – 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 <sup>3</sup>	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 винилацетата, найденная по градуировочной характеристике

### 9.3 Анализ влияющих величин

#### 9.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором

Входные величины, связанные с пробоотбором:

– объем отобранного воздуха,  $V_0$ , дм<sup>3</sup>.

Анализ входных величин, источником которых являются процедура пробоотбора, представлен в таблице 16

Таблица 16 – Анализ входных величин, источником которых является процедура пробоотбора

Входная величина	Анализ входной величины
Объем воздуха, отобранный для анализа $V$ , дм <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольный Значение оценки для диапазона: $V = 2,5$ дм <sup>3</sup> Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V)}{V} = \sqrt{\frac{u^2(v)}{v^2} + \frac{u^2(\tau)}{\tau^2} + \frac{u^2(P)}{P^2} + \frac{u^2(t)}{(273+t)^2}}$

	<p>где <math>V = v \cdot \tau</math>  <math>v</math> – объемный расход воздуха, <math>\text{дм}^3/\text{мин}</math>  <math>\tau</math> – время отбора, мин.</p>
Объемный расход воздуха $v$ , $\text{дм}^3/\text{мин}$	<p>Тип оценивания неопределенности В  Вид распределения прямоугольный.  Значение оценки <math>v = 0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}</math>  Интервал, в котором находится значение входной величины:  <math>\Delta_v = \pm 5 \%</math>  Стандартная неопределенность:  <math display="block">u(v) = \frac{\Delta_v \cdot v_n}{100 \cdot \sqrt{3}} = \frac{5 \% \cdot 0,20 \text{ дм}^3 / \text{мин}}{100 \% \cdot \sqrt{3}} = 0,0058 \text{ дм}^3 / \text{мин}</math> <math>v_n = 0,20 \text{ дм}^3/\text{мин}.</math>  Относительная стандартная неопределенность:  <math display="block">\frac{u(v)}{v} = \frac{0,0058 \text{ дм}^3 / \text{мин}}{0,1 \text{ дм}^3 / \text{мин}} = 0,0577</math></p>
<p>Составляющую стандартной неопределенности, связанную с объемным расходом, определяют на основании информации о пределах допускаемой погрешности средства измерений объемного расхода <math>\pm 5 \%</math>, диапазон измерений от <math>0,02 \text{ дм}^3/\text{мин}</math> до <math>0,20 \text{ дм}^3/\text{мин}</math></p>	

Продолжение таблицы 16

Входная величина	Анализ входной величины
Время отбора воздуха $\tau$ , мин	<p>Тип оценивания неопределенности В  Вид распределения прямоугольный  Значение оценки: <math>\tau = 25</math> мин.  Интервал, в котором находится значение входной величины: <math>\pm 0,5 \%</math>  Стандартная неопределенность:  <math display="block">u(\tau) = \frac{\Delta_\tau \cdot \tau_n}{100 \cdot \sqrt{3}} = \frac{0,5 \% \cdot 25 \text{ мин}}{100 \% \cdot \sqrt{3}} = 0,0721 \text{ мин}</math>  Относительная стандартная неопределенность  <math display="block">\frac{u(\tau)}{\tau} = \frac{0,0721 \text{ мин}}{25 \text{ мин}} = 0,0029</math></p>
<p>Составляющая стандартной неопределенности, связанная с временем отбора, будет определяться на основании информации о пределах основной относительной погрешности измерения времени <math>\pm 0,5 \%</math> пробоотборника воздуха</p>	

<p>Стандартная неопределенность, объема воздуха, отобранного для анализа  <math>V</math>, дм<sup>3</sup></p> $u(V) = 2,5 \text{ дм}^3 \cdot \sqrt{(0,0577)^2 + (0,0029)^2} = 0,1445 \text{ дм}^3$ <p>Относительная стандартная неопределенность:</p> $\frac{u(V)}{V} = \frac{0,1445 \text{ дм}^3}{2,5 \text{ дм}^3} = 0,0578$
---

### 9.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:

– масса винилацетата, найденная по градуировочной характеристике,  $G$ , мкг.

Анализ входных величин, источником которых является процедура проведения измерений, представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Анализ входных величин, связанных с проведением измерений

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

Значение массы винилацетата  $G$ , мкг, определяется по градуировочной характеристике, поэтому его неопределенность обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика. К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, можно отнести следующие:

– случайные эффекты, результатом которых являются неопределенности приписанных исходных значений массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочных растворов;

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

#### 9.3.2.1 Составляющая неопределенности, обусловленная случайными эффектами, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений массы винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочных растворов

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

$$u(G, x_i) = \frac{u(x_i)}{N}, \quad (45)$$

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

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

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

$$u(G, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{u(x_i)}{N} \right)^2}, \quad (46)$$

где  $N=5$ , количество градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика (точек на графике).

Оценивание неопределенности приписанного значения содержания винилацетата в  $1 \text{ мм}^3$   $i$ -ого градуировочного раствора проводим следующим образом

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left( \frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left( \frac{u(w)}{w} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{осн}})}{V_{\text{осн}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_i)}{V_i} \right)^2 + 2 \left( \frac{u(V_{\text{зр}})}{V_{\text{зр}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_B)}{V_B} \right)^2} \quad (47)$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы винилацетата, взятого для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$m$  – масса винилацетата, взятая для приготовления основного градуировочного раствора, г;

$u(w)$  – стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве, %;

$w$  – содержание винилацетата в реактиве, %;

$u(V_{\text{осн}})$  – стандартная неопределенность объема основного градуировочного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{осн}}$  – объем основного градуировочного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$u(V_i)$  – стандартная неопределенность объема аликвоты основного градуировочного раствора, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_i$  – объем аликвоты основного градуировочного раствора, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$u(V_{\text{зр}})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{зр}}$  – вместимость мерной колбы, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора (объем  $i$ -ого градуировочного раствора),  $\text{см}^3$ ;

$u(V_B)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента),  $\text{см}^3$ ;

$V_B$  – объем раствора пробы, (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента),  $\text{см}^3$ ;

Оценивание неопределенности приписанного значения массы винилацетата  $u(m)$ , содержания винилацетата в реактиве  $u(w)$ , вместимости мерных колб  $V_{очн}$ ,  $V_{зр}$ ,  $см^3$ , которые используются, соответственно, при приготовлении основного и градуировочных растворов, а также объем раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента)  $V_B$ ,  $см^3$ , приводится в п.8.

Оценивание неопределенности аликвоты основного градуировочного раствора, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора  $u(V_i)$  приведено в таблице 18

Таблица 18 – Составляющие неопределенности, связанные с объемами мерной посуды, используемой при приготовлении градуировочных растворов

Значение оценки $V_i$	Наименование мерной посуды	Номинальная вместимость, $см^3$	Допускаемая погрешность, $см^3$	Объем аликвоты, $см^3$	Относительная стандартная неопределенность $u(V_i)/V_i$
$V_i$	Пипетка	2	0,02	1,5	0,0054
				2,0	0,0041
		5	0,05	3,0	0,0068
				4,0	0,0051
		10	0,10	6,0	0,0068

Рассчитанные значения стандартных неопределенностей массовой концентрации винилацетата в градуировочных растворах  $u(x_i)$  представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Рассчитанные значения стандартных неопределенностей массовой концентрации винилацетата в градуировочных растворах  $u(x_i)$

Номер раствора	Масса в $1\text{ мм}^3$ $i$ -го градуировочного раствора, $x_i$ , МКГ	Относительная стандартная неопределенность массы навески	Относительная стандартная неопределенность содержания винилацетата в реактиве	Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления основного градуировочного раствора	Относительная стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления градуировочного раствора	Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты основного раствора, взятого для приготовления $i$ -ого градуировочного раствора заданной массовой концентрации	Относительная стандартная неопределенность объема раствора пробы (объем пробы, вносимый на поверхность сорбента),	Неопределенность, обусловленная отклонением от приписанных исходных значений $i$ -той массовой концентрации градуировочных растворов
	$x_i$ , МКГ							
1	0,1875	0,0033	0,0012	0,0008	0,0020	0,0054	0,0420	0,0080
2	0,2500							0,0106
3	0,3750							0,0160

4	0,500				0,0051		0,0213
5	0,7500				0,0068		0,0321

Неопределенность  $u(G, x_i)$  массовой концентрации винилацетата в  $i$ -ом градуировочном растворе рассчитанная по формуле (45), мкг

$$u(G, x_1) = 0,00160;$$

$$u(G, x_2) = 0,00212;$$

$$u(G, x_3) = 0,00321;$$

$$u(G, x_4) = 0,00425;$$

$$u(G, x_5) = 0,00642.$$

Суммарная неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовой концентрации винилацетата в растворе во всех градуировочных растворах рассчитанная по формуле (46), мкг

$$u(G, x) = 8,75 \cdot 10^{-3}.$$

### 9.3.2.2 Составляющая неопределенности, обусловленная случайными колебаниями выходного сигнала

Обработка экспериментальных данных, приведенных в п.6, показали, что градуировочная характеристика описывается линейной зависимостью (1).

В качестве оценки рассматриваемой составляющей относительной стандартной неопределенности принято максимальное из значений стандартного отклонения, полученных для каждого уровня массовой концентрации винилацетата в градуировочном растворе  $S_{x(отн)}$

$$\frac{u(G, y)}{G} = S_{x(отн)} \quad (48)$$

Суммарную относительную стандартную неопределенность градуировочной характеристики вычисляли по формуле

$$u_{zp} = \sqrt{\left(\frac{u(G, x)}{G}\right)^2 + \left(\frac{u(G, y)}{G}\right)^2} \quad (49)$$

Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика для винилацетата, и суммарная относительная стандартная неопределенность градуировочной характеристики представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика для винилацетата

Масса винилацетата в $1 \text{ мм}^3$ $i$ -го градуировочного раствора, $x_i$ , мкг	Неопределенность массы винилацетата в градуировочных растворах, $u(G, x)/G$ , %	Неопределенности измерения сигнала, $u(G, y)/G$ , %	Суммарная относительная стандартная неопределенность градуировочной характеристики $u_{zp}$ , %
0,1875	4,7	3,6	5,9

0,2500	3,5	2,7	4,4
0,3750	2,3	1,9	3,0
0,5000	1,8	1,5	2,3
0,7500	1,2	1,1	1,6

### 9.3.3 Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением

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

$$u_{Fr} = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}} \quad (50)$$

где  $\sigma_r$  – показатель повторяемости, %.

В качестве значения составляющей неопределенности, обусловленной смещением метода, примем относительное значение неопределенности, полученной в п. 8.

В таблице 21 приведены составляющие неопределенности, связанные с фактором повторяемости и со смещением метода

Таблица 21 – Составляющие неопределенности, связанные с фактором повторяемости и со смещением метода

Показатель повторяемости, $\sigma_r$ , %	Относительная стандартная неопределенность, $u_{Fr}$ , %	Неопределенность, обусловленная смещением метода измерения, $\frac{u(Rec)}{Rec}$ , %
4,3	3,0	7,8

## 9.4 Корреляция

Входные величины рассматриваются как некоррелированные.

## 9.5 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимаются равными единице.

## 9.6 Суммарная стандартная неопределенность

Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации винилацетата в пробе воздуха в относительном виде определяется



суммированием относительных стандартных неопределенностей, связанных со всеми влияющими факторами, рассмотренными выше.

Суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле

$$u_c = \sqrt{(u_{Fr})^2 + (u_n)^2 + \left(\frac{u(Rec)}{Rec}\right)^2 + (u_{zp})^2 + (u_{st})^2} \quad (51)$$

Максимальная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата  $k = 2$  вычисляется по формуле

$$U = u_c \cdot k = 2 \cdot u_c \quad (52)$$

Бюджет неопределенности представлен в таблице 22.

Таблица 22 – Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации винилацетата в воздушной среде

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %	
Винилацетат	Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	A	$u_{Fr}$	3,0
	Отбор пробы	B	$u_n$	5,8
	Смещение (извлечение)	A	$\frac{u(Rec)}{Rec}$	7,8
	Построение и использование градуировочной характеристики	A	$u_{zp}$	5,9

Продолжение таблицы 22

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %	Название вещества
Винилацетат	Стандарт винилацетата		$u_{st}$	0,7
	Суммарная стандартная неопределенность*		$u_c$	12
	Расширенная неопределенность ( $k = 2$ )		$U$	24

\*Суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле:

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

## 9.7 Расширенная неопределенность

Относительная расширенная неопределенность массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке рассчитывается через умножение относительной суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата  $k$ , выбранный в предположении нормального распределения измеряемой величины.

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

$$U(X) = k \cdot \frac{u(X)}{X} = 2 \cdot \frac{u(X)}{X} \quad (53)$$

### 9.8 Полный результат измерений

Результат измерения представляют в форме:

«Массовая концентрация винилацетата в воздушной вытяжке \_\_\_\_\_, составила

$$\left( \bar{X} \pm U \right) \text{ мг/м}^3, k = 2, P = 95 \% \text{ »} \quad (54)$$

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации винилацетата, мг/м<sup>3</sup>;  
 $U$  – расширенная неопределенность, мг/м<sup>3</sup>, при  $k = 2, P = 95 \%$   
рассчитывается по формуле

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (55)$$

где  $U(X)$  – относительная расширенная неопределенность, %, согласно таблице 1;

0,01 – коэффициент пересчета из процентов в доли единицы.

Значения массовой концентрации и расширенной неопределенности винилацетата указывают с округлением до второго знака.

### 10 Выводы

Относительная расширенная неопределенность массовых концентраций винилацетата в воздушной вытяжке, измеренных в диапазоне от 0,075 до 0,3 мг/м<sup>3</sup>, составляет 24 %.

## БИБЛИОГРАФИЯ

[1] «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах Методика измерений методом газовой хроматографии» /: Т.П. Крымская, Д.В. Чеботкова, И.М. Капелько, К.С. Лебединская; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2023. – 43 с.

[2] ЦАРЯ.2772.001 РЭ Термогигрометр ИВА-6А, ИВА-6Н. Руководство по эксплуатации.

[3] Физико-химические методы анализа: практ. руководство/под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 373 с.

[4] Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК: пер. с англ. / под общ. ред. Л.А. Конопелько, 2-е изд. СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. 149 с.

[5] Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие/ Н.Ю. Ефремова, С.А. Качур. – Минск, 2006. – 60 с.

[6] 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.

[7] СТБ 17.13.05-19-2010/ISO/TS 13530:2009 Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество воды. Руководство по аналитическому контролю при проведении химических и физико-химических испытаний воды

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Техническое задание  
на разработку методики измерений  
«Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных  
материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной  
средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»**

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного  
предприятия «НПЦГ»

\_\_\_\_\_ С.И.Сычик

20 г.

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на разработку методики измерений

«Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»

**Сроки разработки:** начало — 25.05.2022 г., окончание — 01.12.2023 г.

**Основание для разработки методики:** договор № Н-16/288 с ЕЭК от 25.05.2022 г.

**Цель:** разработка методики измерений массовой концентрации винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Разработка методики проводится в соответствии с ГОСТ 8.010-2013, ТКП 8.006-2011, СТБ ИСО 5725-2-2002, СТБ ИСО 5725-3-2002, СТБ ИСО 5725-4-2002, СТБ ИСО 5725-6-2002, ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008.

**Область применения:** водные и воздушные вытяжки из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, процедуры приготовления которых осуществляются в соответствии с Методическими указаниями и Инструкциями, включенными в Перечни стандартов к ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 017/2011.

**Диапазон измерения:** содержание винилацетата в водной среде: от 0,10 до 0,50 мг/дм<sup>3</sup>, в воздушной среде: от 0,075 до 0,300 мг/м<sup>3</sup>. Минимальные допустимые количества миграции (ДКМ) винилацетата в водную вытяжку – 0,10 мг/дм<sup>3</sup>. Минимальные допустимые количества миграции (ДКМ) винилацетата в воздушную вытяжку – 0,075 мг/м<sup>3</sup>.

#### **Требования к метрологическим характеристикам методики:**

Требования к метрологическим характеристикам методики приведены в таблице 1. Неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водной и воздушной вытяжки.

Таблица 1 — Показатели точности и относительной расширенной неопределенности методики измерений винилацетата в водных (воздушной) вытяжках при доверительной вероятности  $P = 95\%$

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup> (мг/м <sup>3</sup> )	Предел повторяемости $r$ , %	Предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ , %	Относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ $U(X)$ , %
Винилацетат в водных вытяжках	от 0,10 до 0,50	20	28	25
Винилацетат в воздушной вытяжке	от 0,075 до 0,300	12	24	24

Руководитель НИР,  
заместитель директора по  
сопровождению практического  
санитарно-эпидемиологического надзора  
и работе с ЕЭК

Е.В. Федоренко

Ответственный исполнитель НИР,  
заведующий лабораторией  
хроматографических исследований

Т.П. Крымская