

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного
предприятия «НПЦГ»

С.И. Сычик

« 11 » 10 2020

Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь

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

МВИ.МН 6309 – 2020

Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)
Свидетельство № <u>1257 / 2020</u>
об аттестации МВИ от <u>23.10.2020</u> г.

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

Минск, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

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



Вводная часть

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

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

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

МВИ разработана в соответствии с ГОСТ 8.010.

1 Нормативные ссылки

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.

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

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

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

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

ГОСТ 19710-19 Этиленгликоль. Технические условия.

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

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

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

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

2 Показатели точности измерений

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

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



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

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³ (мг/м ³)	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости $S_{rI(TO)}$, %	Предел промежуточной прецизионности $r_{I(TO)}$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ $U(X)$, %
Хлорбензол в водных вытяжках	от 0,005 до 0,050	8,7	24	10,5	29	23
Хлорбензол в воздушных вытяжках	от 0,02 до 0,20	4,2	12	4,6	13	28
Примечание — неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водной и воздушной вытяжки						

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

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

3.1 Средства измерений

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2

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

Мерные цилиндры 1-1000-2, 1-2000-2

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

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

ГОСТ 1770
ГОСТ 29227
ГОСТ 1770
Hamilton,
США

ООО «СМ Климат»,
РФ



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

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

3.2 Вспомогательные устройства

Капиллярные колонки:

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

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

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

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

Возможно использование трубки, заполненной моносорбентом Tenax GR 35/60

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

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

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

3.3 Материалы и реактивы

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



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

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

4 Метод измерений

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

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

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

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

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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



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

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

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

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

6 Требование к квалификации операторов

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

7 Требования к условиям измерений

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

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

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

8 Подготовка к выполнению измерений

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

8.1 Подготовка к выполнению измерений при определении хлорбензола в водных вытяжках

8.1.1 Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств



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

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

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

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

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

Проверяют герметичность соединений с использованием программного обеспечения прибора.

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

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

Таблица 2 — Условия работы дозатора равновесного пара и условия хроматографирования

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



Продолжение таблицы 2

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

8.1.2 Приготовление градуировочных растворов

8.1.2.1 Приготовление исходного раствора хлорбензола в этиленгликоле

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

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

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

где m – масса навески хлорбензола, мг;

p – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

1000 – коэффициент пересчета объема из см³ в дм³;

$V_{исх}$ – вместимость мерной колбы, $V_{исх} = 25$ см³.



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

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

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

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

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

$C_1 = 100$ мг/дм³;

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

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

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

Раствор используют в день приготовления.

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

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

Раствор используют в день приготовления.

8.1.2.4 Приготовление градуировочных растворов для установления градуировочной характеристики

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

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



Таблица 3 — Схема приготовления градуировочных растворов хлорбензола

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

Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки.

8.1.3 Установление градуировочной характеристики

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

Норматив стабильности K для хлорбензола равен 9,2 %.

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

8.1.4 Отбор и подготовка проб к измерениям

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

8.2 Подготовка к выполнению измерений при определении хлорбензола в воздушных вытяжках

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

8.2.1 Подготовка хроматографа, термодесорбера, капиллярных колонок

Подготовку хроматографа и термодесорбера проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

Кварцевые капиллярные колонки соединяют параллельно с одним испарителем с помощью специального разветвителя, в котором поток газ-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, устанавливают расход газа-носителя через капиллярные колонки при начальной рабочей температуре (45 °С) и проверяют герметичность соединений.

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

Таблица 4 – Условия работы термодесорбера

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

Таблица 5 – Условия проведения газохроматографического анализа

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



Продолжение таблицы 5

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

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

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

8.2.2 Подготовка к работе сорбционных трубок

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

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

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

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



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

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

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

Для проверки чистоты продувочного газа сорбционная трубка помещается в устройство ввода и в течение 25 мин продувается газом без ввода градуировочного раствора с объемным расходом $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. После этого сорбционную трубку помещают в термодесорбер и проводят анализ при условиях работы термодесорбера (таблица 4) и хроматографирования (таблица 5). Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, то газ можно использовать для продувки сорбционной трубки.

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

8.2.4 Приготовление градуировочных растворов

8.2.4.1 Исходный раствор хлорбензола в метаноле

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 , содержащей около 20 см^3 метилового спирта, взвешивают навеску массой 125 мг определяемого вещества с точностью до $0,1 \text{ мг}$. Доводят объем раствора метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

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

8.2.4.2 Приготовление градуировочных растворов для установления градуировочной характеристики

Градуировочные растворы хлорбензола готовят в мерных колбах вместимостью 25 см^3 . Для этого в каждую мерную колбу, содержащую около 10 см^3 метилового спирта, вносят исходный раствор, в количестве в соответствии с таблицей 6, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 6— Схема приготовления градуировочных растворов хлорбензола

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

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



8.2.5 Установление градуировочной характеристики

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

Норматив стабильности K равен 6,6 %.

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

8.2.6 Отбор и подготовка проб к измерениям

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

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

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

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

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

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

9 Порядок выполнения измерений

9.1. Порядок выполнения измерений при определении хлорбензола в водных вытяжках

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



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

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

9.2. Порядок выполнения измерений при определении хлорбензола в воздушных вытяжках

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

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

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

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

10 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют следующим способом:

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

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

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

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

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



V_0 – объем отобранного воздуха, дм^3 .

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

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

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

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

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

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

11 Форма представления результатов измерений

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

Результаты должны включать следующую информацию:

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

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

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

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



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

где $U(X)$ – относительная расширенная неопределенность, %, согласно таблице 1;

0,01 – коэффициент пересчета из процентов в доли единицы.

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

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

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

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

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

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

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

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

12 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности получаемых результатов измерений осуществляют на основе:

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

12.1 Проверка приемлемости результатов измерений

12.1.1 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости



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

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

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

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

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

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

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

12.1.2 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности

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

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

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

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



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

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

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

12.2 Проверка стабильности результатов измерений

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

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

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

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

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

Рассчитывают параметры контрольной карты согласно выражениям:

– центральную линию

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

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

– границы регулирования

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

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

– предупреждающие границы

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

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



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

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

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

Таблица 6 — Форма листа данных контрольной карты

Дата проведения анализа	Наблюдаемые значения, мг/дм ³		Размах w , мг/дм ³	Описание
	$X_{1(TO)}$	$X_{2(TO)}$		
			Сумма	
			Среднее значение	$\bar{w}/t_2$

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

Разработчики:

Ведущий научный сотрудник, к.т.н.

Ведущий химик

Стажер младшего научного сотрудника

Химик

Л.С. Ивашкевич
Т.А. Шидловская
А.Л. Дорогова
И.М. Капелько

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора по научной работе государственного предприятия «НПЦГ»

Е. В. Дроздова
« 21 » 10 2020 г.



Приложение А
(обязательное)

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

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

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

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

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

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

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

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

Rec – степень извлечения, в относительных единицах.

Значение оценки поправочных множителей F и Rec предполагают равным 1.

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

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



Продолжение таблицы А.1

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

А.3 Анализ входных величин

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

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

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

А.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором и пробоподготовкой

Входные величины, связанные с пробоотбором и пробоподготовкой:

– объем пробы, взятый для анализа, V_1 , см³.

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

Входная величина	Анализ входной величины
Объем пробы, взятый для анализа V_1 , см ³	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: 10 см³ Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5 \%$ Погрешность объема, отмеряемого дозатором $\Delta_{V1} = \frac{D_{10} \cdot \delta_{V1}}{100}$ Относительная стандартная неопределенность: $\frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{\Delta_{V1}}{V_1 \cdot \sqrt{6}}$ Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых отклонений используемой мерной посуды, в данном случае дозатора пипеточного, диапазон измерений от 1 до 10 см³, пределы допускаемой погрешности не более $\pm 0,5 \%$ для максимальных объемов



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

А.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

Входные величины, связанные с проведением измерений:

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

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

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

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

К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, относят:

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

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

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

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

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

N – количество градуировочных растворов (точек на графике).

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.4 Результаты наблюдений

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

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



– водные вытяжки из образцов изделий из поликарбоната, с внесенным раствором точной массовой концентрации хлорбензола 0,02 мг/дм³, для оценки показателя правильности.

А.4.1 Результаты наблюдений при построении градуировочного графика

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

При построении градуировочного графика определяют:

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

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

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

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

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

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

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

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



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

где S_0 – остаточное стандартное отклонение.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

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

$$Rec_i = \frac{P_i - P_o}{\gamma},$$



(A.15)

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

A.5 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

A.6 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

A.7 Бюджет неопределенности

Относительная суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке

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

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

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

A.8 Расширенная неопределенность

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

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



Приложение Б
(обязательное)

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

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

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

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

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

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

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

V_0 — объем отобранного воздуха, дм³;

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

Rec — степень извлечения, в относительных единицах.

Значение оценки поправочных множителей F и Rec предполагают равным 1.



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

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

Б.3 Анализ входных величин

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

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

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

Б.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором

Входные величины, связанные с пробоотбором:

– объем отобранного воздуха, V_0 , дм³.

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



Входная величина	Анализ входной величины
Объемный расход воздуха v , дм ³ /мин	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный. Значение оценки $v = 0,1$ дм³/мин Интервал, в котором находится значение входной величины: ± 5 % Диапазон измерений объемного расхода $D_v = 0,20 - 0,02 = 0,18$ дм³/мин Относительная стандартная неопределенность: $u(v)/v = \frac{D_v \cdot \delta_v}{v \cdot 100\sqrt{3}}$ $u(v)/v = \frac{0,18}{0,1 \cdot 100\sqrt{3}} = 0,05196$
Составляющую стандартной неопределенности, связанную с объемным расходом определяют на основании информации о пределах допускаемой приведенной погрешности средства измерений объемного расхода ± 5 %, согласно свидетельству с поверке аспиратора Хроматэк ПВ-2, диапазон измерений от 0,02 дм³/мин до 0,20 дм³/мин	
Время отбора воздуха τ , мин	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: $\tau = 25$ мин Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,5$ % Относительная стандартная неопределенность: $u(\tau)/\tau = \frac{0,0050}{\sqrt{3}} = 0,00289$
Составляющая стандартной неопределенности, связанная с временем отбора, будет определяться на основании информации о пределах основной относительной погрешности измерения времени $\pm 0,5$ % аспиратора Хроматэк ПВ-2	
Объем исследуемого воздуха V_0 , дм ³	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения нормальный Значение оценки: V, дм³. Относительная суммарная стандартная неопределенность объема исследуемого воздуха $\frac{u(V_0)}{V_0} = \sqrt{\frac{u^2(v)}{v^2} + \frac{u^2(\tau)}{\tau^2}}$ $\frac{u(V_0)}{V_0} = \sqrt{0,05196^2 + 0,00289^2} = 0,05204$

Б.3.2 Составляющие неопределенности, обусловленные построением градуировочного графика

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

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



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

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

К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, относят:

- случайные эффекты, результатом которых являются неопределенности приписанных исходных значений массовой концентрации хлорбензола в градуировочных растворах;
- случайные колебания при измерении выходного сигнала.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Б.4 Результаты наблюдений

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) МВИ используют

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

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

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



Б.4.1 Результаты наблюдений при построении градуировочного графика

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

При построении градуировочного графика определяют:

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

$$y = a + bx, \quad (\text{Б.9})$$

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

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

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

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

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

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

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

где S_0 – остаточное стандартное отклонение.

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



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

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

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

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

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

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

S_r – стандартное отклонение повторяемости, мг/м³, вычисляют по

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

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

p – общее число измерений.

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

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

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

где γ – массовая концентрация хлорбензола, внесенного в пробу, мг/м³;
 P_o – массовая концентрация хлорбензола в пробе без добавки, мг/м³;

$\bar{P}$ – среднее арифметическое результатов измерения массовой концентрации хлорбензола в пробе с добавкой, мг/м³.



Б.5 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

Б.6 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

Б.7 Бюджет неопределенности

Относительная суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде

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

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

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

Б.8 Расширенная неопределенность

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

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



Библиография

[1] Руководство по выражению неопределенности измерения: пер. с англ./ под науч. ред. проф. В.А. Слаева. – СПб. : ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 134 с.

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

[3] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер. с англ. / под общ.ред Л.А. Конопелько. – 2-е изд. – СПб : ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.

[4] Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики выполнения измерений «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах» Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии. Часть 1. / разработ.: Л.С. Ивашкевич [и др.]; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2019. – 33 с.

[5] Отчет о проведении экспериментальных исследований показателей точности методики выполнения измерений «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах» Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии. Часть 2. / разработ.: Л.С. Ивашкевич [и др.]; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2019. – 32 с

[6] ТУ 4311-011-77511225-2010 Термогигрометр ИВА-6А, ИВА-6Н. Технические условия.

[7] ТУ 25-11.1513-79 Барометры-анероиды метеорологические БАММ-1. Технические условия.

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

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

[10] СанПиН «Требования к микроклимату рабочих мест в производственных и офисных помещениях». Гигиенические нормативы «Показатели микроклимата производственных и офисных помещений»: утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 30 апр. 2013 г. №33

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

