

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Методика измерений

**«Массовая концентрация гексаметилендиамина, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде.**

**Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием»**

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ЦЕНТР  
ГИГИЕНЫ, ЭПИДЕМИОЛОГИИ И ОБЩЕСТВЕННОГО ЗДОРОВЬЯ»  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ГИГИЕНЫ, ТОКСИКОЛОГИИ,  
ЭПИДЕМИОЛОГИИ, ВИРУСОЛОГИИ И МИКРОБИОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ

Директор Научно-исследовательского  
института гигиены, токсикологии,  
эпидемиологии, вирусологии  
и микробиологии государственного  
учреждения «Республиканский центр  
гигиены, эпидемиологии и общественного  
здоровья»

С.И. Сычик

2025 г.



Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА,  
ВЫДЕЛЯЕМОГО ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИАМИДОВ,  
В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ**

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии  
с флуориметрическим детектированием

**АМИ.МН 0225-2025**

Разработчики:

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований  
Химик лаборатории  
хроматографических исследований  
Научный сотрудник лаборатории  
хроматографических исследований

Т.П. Крымская

П.А. Станишевская

М.С. Турко

СОГЛАСОВАНО

Ученый секретарь, канд. мед. наук

С. Л. Итпаева-Людчик

«05» 08 2025 г.

Минск, 2025

## Содержание

Вводная часть.....	3
1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики (метода) измерений.....	3
2 Нормативные ссылки.....	5
3 Термины и определения.....	6
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	7
5 Метод измерений.....	10
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	10
7 Требования к квалификации персонала, выполняющего измерения.....	11
8 Требования к условиям измерений.....	11
9 Подготовка к выполнению измерений.....	11
10 Отбор проб воздушной вытяжки.....	16
11 Порядок выполнения измерений.....	17
12 Порядок обработки результатов измерений.....	17
13 Форма представления результатов измерений.....	19
14 Контроль точности результатов измерений.....	20
Приложение А (обязательное) Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации ГМДА в воздушной среде.....	24
Библиография.....	37

## **Вводная часть**

Настоящий документ устанавливает методику (метод) измерений массовой концентрации гексаметилендиамина (далее – ГМДА), выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде (далее – воздушная вытяжка) в диапазоне от 0,00050 до 0,0025 мг/м<sup>3</sup> методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием с использованием предварительной дериватизации.

Методика измерений предназначена для применения специалистами научно-исследовательских, производственных и других лабораторий при осуществлении государственного санитарного надзора, мониторинга в области санитарно-гигиенической оценки образцов изделий, содержащих в своем составе полиамид.

Настоящая методика измерений разработана в соответствии с [1], [2], [3] в целях применения и исполнения требований ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 017/2011, ТР ТС 019/2011, ТР ТС 025/2012, ТР ЕАЭС 042/2017.

### **1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики (метода) измерений**

Данные о показателях точности измерений были получены из внутрилабораторного эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с СТБ ИСО 5725-3 в 2025 году в лаборатории хроматографических исследований Научно-исследовательского института гигиены, токсикологии, эпидемиологии, вирусологии и микробиологии государственного учреждения «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» (Республика Беларусь). Экспериментальные данные были получены в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами: «персонал, выполняющий измерения» и «время» [4].

Выбросов в совокупности экспериментальных данных обнаружено не было.

Для проведения экспериментальных данных по оцениванию показателей точности измерений использовались рабочие образцы, стандартный образец (чистое вещество) с сертифицированным значением массовой доли ГМДА, а также образцы с добавками ГМДА.

Полученное в результате эксперимента значение лабораторного смещения признано незначимым для всех видов продукции во всем диапазоне измерений.

Рабочие характеристики методики, включая показатели точности измерений и относительную расширенную неопределенность, приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Рабочие характеристики методики, включая показатели точности измерений и относительную расширенную неопределенность**

Диапазон измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, мг/м <sup>3</sup>	Стандартное отклонение повторяемости $S_r$ , %	Предел повторяемости $r$ , %	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{R(10)}$ , %	Предел промежуточной прецизионности $R_{R(10)}$ , %	Относительная расширенная неопределенность при $P = 0,95, k = 2$ $U(X)$ , %
От 0,00050 до 0,00250 включ.	8,0	22	9,3	26	30

Примечание – Неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов воздушной вытяжки.

Значение неопределенности рекомендуется рассчитывать в соответствии с методикой оценивания неопределенности измерений, представленной в приложении А.

Исследование предела количественного определения, аналитической чувствительности, избирательности, устойчивости, линейности было проведено в ходе внутрилабораторного эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в 2024-2025 годах.

Установленный диапазон измерений был подтвержден по результатам исследования предела количественного определения, а также оценивания показателей точности на соответствующих уровнях испытаний. Значение оценки аналитической чувствительности, количественно выраженные наклоном градуировочного графика, составляет  $18942 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^3/\text{нг}$ .

Оценка предела количественного определения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке составила  $0,00044 \text{ мг/м}^3$ . Полученная экспериментально оценка предела количественного определения не превышала нижней границы диапазона измерений методики  $0,00050 \text{ мг/м}^3$ .

Линейность методики измерений исследована и была подтверждена в диапазоне массовых концентраций градуировочных растворов,готавливаемых согласно методике измерений.

Избирательность методики измерений исследована путем анализа двадцати образцов воздушной среды из изделий из полиамидов, не содержащих определяемого веществ. По результатам исследования было выявлено наличие пиков со временем удерживания, совпадающим со временем удерживания ГМДА. Максимальное значение соответствующих результатов измерений не превышает значение вышеуказанной оценки предела количественного определения.

Устойчивость методики измерений исследована в отношении следующих

влияющих параметров: состав подвижной фазы, смена хроматографической колонки, температура колонки, продолжительность проведения реакции, значение pH боратного буферного раствора, концентрация дериватирующего агента. Устойчивость методики измерений была подтверждена в отношении данных влияющих параметров.

## 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;
- ТР ТС 019/2011 О безопасности средств индивидуальной защиты;
- ТР ТС 025/2012 О безопасности мебельной продукции;
- ТР ЕАЭС 042/2017 О безопасности оборудования для детских игровых площадок;
- СТБ ISO 5725-2-2022 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 5725-4-2022 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 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 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия;

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия;

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

ГОСТ 4199-76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия;

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия;

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

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

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 Термины и определения

В настоящей методике измерений применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 холостой раствор:** Градуировочный раствор, приготовленный из применяемых в конкретном анализе реактивов без добавления рабочего раствора № 2, для учета и устранения загрязнения посуды, растворителей и реактивов.

Примечание – Массовую концентрацию ГМДА в холостом растворе считают равной нулю.

**3.2 предел количественного определения:** Наименьшее количество вещества в образце, которое может быть определено с требуемой правильностью и прецизионностью.

**3.3 проба:** Аликвота содержимого поглотительного прибора, отобранная для анализа после пропускания через него заданного объема воздуха, отобранного из стеклянной емкости или климатической камеры с образцом, выдержанным при заданных условиях.

**3.4 холостая проба:** Аликвота содержимого поглотительного прибора, отобранная для анализа после пропускания через него заданного объема воздуха, отобранного из стеклянной емкости или климатической камеры без образца, выдержанной в аналогичных с испытуемым образцом условиях.

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

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

##### **4.1 Средства измерений**

Хроматограф жидкостной Surveyor Plus фирма «Thermo с флуориметрическим детектором Surveyor FL Plus Fisher Scientific», и автосамплером обеспечивающий измерения США в диапазоне длин волн от 200 до 650 нм (экстинкция), от 200 до 800 нм (эмиссия), относительное стандартное отклонение по площади пика при автоматическом дозировании не более 1,0 %

Программное обеспечение ChromQuest для фирма «Thermo Fisher Scientific», США управления хроматографом и обработки результатов измерений, версия не ниже 5.0

Весы лабораторные электронные Adventurer ГОСТ OIML R 76-1 1 класса точности со значениями пределов взвешивания: наибольший – 210 г, наименьший – 0,01 г, дискретностью 0,1 мг, ценой поверочного деления – 1 мг, пределами допускаемой погрешности однократного взвешивания до 50 г вкл. –  $\pm 0,5$  мг, св. 50 г до 200 г скл. –  $\pm 1,0$  мг, св. 200 г – 1,5 мг

Термогигрометр ИВА-6Н-Д с диапазоном [5] измерений относительной влажности от 0 % до 98 %, диапазоном измерений температуры от 0 °С до 60 °С, диапазон измерений атмосферного давления от 300 до 1100 гПа, пределами допускаемой основной абсолютной погрешности измерений относительной влажности в диапазоне от 0 % до 90 % –  $\pm 2$  %, в диапазоне от 90 % до 98 % –  $\pm 3$  %, пределами

допускаемой абсолютной погрешности измерений атмосферного давления в диапазоне от 700 до 1100 гПа – ±2,5 гПа

Аспиратор воздуха ПУ-4Э, расход по каналам от 0,2 до 2,0 дм<sup>3</sup>/мин, диапазоном времени отбора пробы от 1 до 99 мин, с пределами основной приведенной погрешности задания расхода в каждой точке ± 5 % и пределами основной относительной погрешности измерения времени ±0,5 %

ЗАО «Химко»,  
Российская  
Федерация

pH-метр 150 М с комбинированным стеклянным электродом с диапазоном измерений от минус 1,00 до 14,00 ед. pH и пределами допускаемой основной абсолютной погрешности измерения ±0,05 ед. pH

ОАО «ГЗИП»,  
Республика Беларусь

Дозатор пипеточный одноканальный, переменного объема от 100 до 1000 мм<sup>3</sup> с пределами допускаемой относительной погрешности от ±1,5 % до ±1,0 %, пределами допускаемого среднего квадратического отклонения случайной составляющей от 2,0 % до 1,0 %

фирма «Thermo  
Fisher Scientific»,  
США

Колбы мерные 2–250–2, 2–100–2, 2–50–2  
Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-5

ГОСТ 1770  
ГОСТ 29227

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

Все средства измерений должны иметь действующие знаки поверки или калибровки и/или свидетельства о поверке или калибровке

#### 4.2 Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая, заполненная сорбентом на основе силикагеля с привитыми углеводородными радикалами С18, длиной 150 мм, диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм

Ultisil XB-C18  
«Welch Materials»,  
Китай

Герметически закрывающаяся стеклянная емкость, например эксикатор, вместимостью не менее 15 дм<sup>3</sup>, имеющая две отводные: одну – доходящую до дна, вторую – оканчивающуюся под пробкой

Камера климатическая СМ 10/40 СФ, с диапазоном измерений температуры от 10 °С до 40 °С, пределы допускаемого отклонения температур ±2,0 °С, пределы допускаемого отклонения относительной влажности ±5,0 %

ООО «СМ Климат»,  
Российская  
Федерация

Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9ХС  
Цилиндр мерный 1-100-2, 1-50-2

ГОСТ 25336  
ГОСТ 1770

<p>           Стакан В-1-250 ТХС со шкалой            Виалы вместимостью 2 см<sup>3</sup> под винтовую крышку с септой PTFE            Фильтр «синяя лента» с диаметром 70 мм, класс - MN 640 d            Холодильник, обеспечивающий поддержание температуры от 2 °С до 8 °С            Фильтры мембранные из регенерированной целлюлозы, диаметром 47 мм и диаметром пор 0,45 мкм            Шприцы инъекционные однократного применения вместимостью 5 см<sup>3</sup>            Поглощительный прибор с пористой пластиной            Баня ультразвуковая с возможностью регулирования температуры, мощностью ультразвука 60 Вт, объемом не менее 1,0 дм<sup>3</sup>            Система вакуумной фильтрации растворителей            Шприцевые фильтры из регенерированной целлюлозы с диаметром пор 0,22 мкм            Лабораторный вакуумный насос         </p>	<p>           ГОСТ 25336            фирма «Agilent Technologies», США            фирма «MACHEREY-NAGEL», Германия            МХМ-1806-21, ЗАО «АТЛАНТ», Республика Беларусь            фирма «Agilent Technologies», США            ОАО «МЕДПЛАСТ», Республика Беларусь [6]            фирма «BANDELIN electronic GmbH &amp; Co. KG», Германия            фирма «Agilent Technologies», США            фирма «Biosomma LIMITED», Китай            «ROCKER 300», фирма «Rocker Scientific Co., Ltd», Тайвань         </p>
<p>Могут быть использованы другие вспомогательные устройства, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1.</p>	

#### 4.3 Реактивы и материалы

<p>           Гексаметилендиамин аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 92,0 % согласно сертификату анализа         </p>	<p>CAS 124-09-4</p>
<p>           Дансилхлорид (5-(Диметиламино)нафталин-1-сульфонилхлорид) аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 98,0 % согласно сертификату анализа         </p>	<p>CAS 605-65-2</p>
<p>           Ацетонитрил HPLC PLUS Gradient grade         </p>	<p>CAS 75-05-8</p>
<p>           Натрий тетраборнокислый 10-водный, ч.д.а.         </p>	<p>ГОСТ 4199</p>
<p>           Натрия гидроокись, х.ч.         </p>	<p>ГОСТ 4328</p>
<p>           Кислота соляная, х.ч.         </p>	<p>ГОСТ 3118</p>
<p>           Вода дистиллированная         </p>	<p>ГОСТ 6709</p>

Вода первой степени чистоты ГОСТ ISO 3696 (вода деионизированная).

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

## **5 Метод измерений**

Измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием с использованием предварительной дериватизации.

Принцип метода основан на извлечении ГМДА из исследуемого образца изделия, содержащего в своем составе полиамид, в воздушную среду, улавливании ГМДА из пробы воздуха путем аспирации через поглотительный прибор с пористой пластинкой, заполненный дистиллированной водой, проведении реакции дериватизации с дансилхлоридом в среде боратного буферного раствора и последующем анализе флуоресцентного производного ГМДА методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием при длине волны возбуждения 338 нм и длине волны эмиссии 515 нм.

Идентификация производного ГМДА производится по времени удерживания, количественное определение – с помощью градуировочной характеристики.

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

При выполнении измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде соблюдают следующие требования.

**6.1** 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.

**6.2** 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.

**6.3** Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005, по [7].

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

## **7 Требования к квалификации персонала, выполняющего измерения**

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц в соответствии с требованиями, предъявляемыми к персоналу по ГОСТ ISO/IEC 17025, имеющих высшее или среднее специальное образование, опыт работы в химической лаборатории.

Оператор должен иметь опыт работы с оборудованием согласно разделу 4, уметь выполнять операции, проводимые при измерениях и обработке их результатов согласно разделам 11, 12, изучить настоящую методику измерений, в том числе требования безопасности и охраны окружающей среды согласно разделу 6.

## **8 Требования к условиям измерений**

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

- температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.
- атмосферное давление от 80,0 кПа до 106,0 кПа.

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

## **9 Подготовка к выполнению измерений**

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

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

Подготовку жидкостного хроматографа проводят в соответствии с эксплуатационными документами. Устанавливают рабочие режимы термостата колонки, детектора, расход подвижной фазы.

Условия хроматографирования подбирают в зависимости от вида применяемого жидкостного хроматографа и хроматографической колонки.

При использовании жидкостного хроматографа Thermo Scientific (США) и колонки Ultisil XB-C18 устанавливают условия хроматографирования, представленные в таблице 2.

Для удаления примесей, растворенных газов из растворителей применяют вакуумное устройство для фильтрования растворителей с использованием электрического вакуумного насоса и нейлонового мембранного фильтра.

**Таблица 2 – Условия хроматографирования**

Условие	Значение																		
$\lambda_{\text{возбуждения}} / \lambda_{\text{испускания}}$	338 нм / 515 нм																		
Температура термостата колонки	30 °С																		
Режим элюирования	градиентный																		
Состав подвижной фазы	А – ацетонитрил, В – деионизированная вода <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>t, мин</th> <th>А</th> <th>В</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> </tbody> </table>	t, мин	А	В	0	60	40	7	95	5	8	95	5	9	60	40	11	60	40
t, мин	А	В																	
0	60	40																	
7	95	5																	
8	95	5																	
9	60	40																	
11	60	40																	
Скорость элюирования	1,3 см <sup>3</sup> /мин																		
Объем вводимой пробы	25 мм <sup>3</sup>																		
Ориентировочное время удерживания	(6,5 ± 0,3) мин																		

В зависимости от применяемого жидкостного хроматографа и хроматографической колонки, а также для улучшения разделения пика ГМДА от посторонних примесей допускается изменение температуры термостата колонки, скорости подвижной фазы, объема вводимой пробы и других параметров хроматографического разделения.

Проводят стабилизацию параметров работы хроматографа в рабочих условиях хроматографирования в течение 30-40 мин. Контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие эксплуатационным документам прибора. Если результаты измерений не соответствуют значениям, указанным в эксплуатационных документах прибора, необходимо выявить и устранить причины.

Подготовку других средств измерений и вспомогательных устройств к работе, их включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с эксплуатационными документами.

## 9.2 Приготовление растворов

### 9.2.1 Приготовление 0,1 М раствора натрия гидроокиси

Навеску натрия гидроокиси массой (1,0000 ± 0,0005) г вносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 125 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения навески и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и перемешивают. Допускается использовать стандарт-титры натрия гидроокиси 0,1 н согласно инструкции к стандарт-титру.

Срок хранения раствора в посуде из полимерных материалов при температуре от 20 °С до 25 °С – не более 3 мес.

### 9.2.2 Приготовление 0,1 М раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют небольшими порциями при перемешивании 0,9 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и перемешивают. Допускается при приготовлении раствора использовать стандарт-титры соляной кислоты 0,1 н согласно инструкции к стандарт-титру.

Срок хранения раствора при температуре от 20 °С до 25 °С – не более 1 года.

### 9.2.3 Приготовление 0,05 М боратного буферного раствора рН 11,0

В химическом стакане вместимостью 250 см<sup>3</sup> взвешивают (4,5200 ± 0,0005) г натрия тетраборнокислого 10-водного, добавляют не более 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Содержимое перемешивают до полного растворения вещества. Добавляют при постоянном перемешивании 60 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaOH. рН раствора после измерения (в случае отклонения) должен быть откорректирован до значения 11,0 потенциометрически с помощью 0,1 М раствора NaOH и 0,1 М раствора HCl. После доведения рН раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

Срок хранения раствора при температуре от 4 °С до 8 °С – не более 3 месяцев.

### 9.2.4 Приготовление раствора дансилхлорида (далее – Dns-Cl) в ацетонитриле с массовой концентрацией 1000 мкг/см<sup>3</sup>

Взвешивают в бюксе 0,05 г Dns-Cl с точностью до ±0,0010 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> ацетонитрила, перемешивают до полного растворения навески и доводят объем раствора в колбе до метки ацетонитрилом. Для лучшего растворения Dns-Cl в ацетонитриле применяют ультразвуковую баню.

Срок хранения в холодильнике при температуре от 4 °С до 8 °С в герметично закрытой посуде из темного стекла – не более 6 месяцев.

### 9.2.5 Приготовление исходного раствора ГМДА массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>

Взвешивают в бюксе навеску ГМДА массой (0,0100 ± 0,0005) г, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения навески, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и перемешивают. Перед приготовлением раствора аналитический стандарт ГМДА (см. 4.3) рекомендуется нагреть в герметично закрытой посуде без доступа влаги при температуре не более 55 °С.

Массовую концентрацию ГМДА в исходном растворе  $C_{исх}$ , мкг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C_{исх} = \frac{m \cdot \rho \cdot 10^6}{V_{исх}}, \quad (1)$$

13

где  $m$  – масса навески ГМДА, г;  
 $\rho$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;  
 $10^6$  – коэффициент пересчета граммов в микрограммы;  
 $V_{исх}$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>,  $V_{исх} = 100$  см<sup>3</sup>.

Срок хранения в герметично закрытой посуде в защищенном от света месте при температуре от 4 °С до 8 °С – не более 6 месяцев.

#### 9.2.6 Приготовление рабочего раствора № 1 массовой концентрацией ГМДА 1,0 мкг/см<sup>3</sup>

Рабочий раствор ГМДА в дистиллированной воде массовой концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup> готовят из исходного раствора ГМДА (см. 9.2.5) в мерной колбе вместимостью не менее 50 см<sup>3</sup>. Объем исходного раствора ГМДА, необходимый для приготовления рабочего раствора № 1,  $V_p$ , см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$V_p = \frac{C_p \cdot V_1}{C_{исх}}, \quad (2)$$

где  $C_p$  – заданная массовая концентрация определяемого вещества в рабочем растворе № 1, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $V_1$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Срок хранения раствора в герметично закрытой посуде в защищенном от света месте при температуре от 4 °С до 8 °С – не более 6 месяцев.

#### 9.2.7 Приготовление рабочего раствора № 2 массовой концентрацией ГМДА 0,02 мкг/см<sup>3</sup>

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора ГМДА № 1 (см. 9.2.6), доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и перемешивают.

Срок хранения раствора в герметично закрытой посуде в защищенном от света месте при температуре от 4 °С до 8 °С – не более 3 месяцев.

#### 9.2.8 Приготовление градуировочных растворов для установления градуировочной характеристики и проведение реакции дериватизации

Градуировочные растворы ГМДА массовой концентрацией 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 нг/см<sup>3</sup> и холостой раствор готовят в виалах вместимостью 2 см<sup>3</sup>. В каждую виалу дозатором вносят рабочий раствор № 2 концентрацией ГМДА 0,02 мкг/см<sup>3</sup>, приготовленный по 9.2.7, и дистиллированную воду, объемом указанным в таблице 3.

Содержимое виал перемешивают встряхиванием, добавляют по 0,1 см<sup>3</sup> боратного буферного раствора (см. 9.2.3) и 0,1 см<sup>3</sup> раствора Dns-Cl (см. 9.2.4) для проведения процедуры дериватизации. Растворы встряхивают и оставляют в темном месте на 1 сут при температуре от 20 °С до 25 °С. Затем анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 9.1.

**Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов ГМДА**

Номер раствора	Объем рабочего раствора ГМДА № 2, см <sup>3</sup>	Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	Объем раствора Dns-Cl, см <sup>3</sup>	Объем буферного раствора, см <sup>3</sup>	Массовая концентрация ГМДА, нг/см <sup>3</sup>
холостой	0	0,8	0,1	0,1	0,0
1	0,1	0,7			2,0
2	0,15	0,65			3,0
3	0,2	0,6			4,0
4	0,3	0,5			6,0
5	0,4	0,4			8,0
6	0,5	0,3			10,0

Для проведения градуировки используют свежеприготовленные растворы.

### 9.3 Установление градуировочной характеристики и проверка стабильности градуировочной характеристики

#### 9.3.1 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации ГМДА в градуировочном растворе, устанавливают по двум сериям из шести градуировочных растворов ГМДА. Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз. Предварительно анализируют холостой раствор. Показания холостого раствора не учитывают при вычислениях, но они не должны превышать 10 % значения массовой концентрации ГМДА в первом градуировочном растворе (см. 9.2.8). В случае невыполнения вышеуказанного условия результатов выясняют причины, устраняют их и проводят повторную градуировку.

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение для жидкостного хроматографа. Градуировочный график представляет собой линейную зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации ГМДА в анализируемом растворе в диапазоне от 2,0 до 10,0 нг/см<sup>3</sup>.

Для построения градуировочного графика используется зависимость вида

$$y = b \cdot x, \quad (3)$$

где  $y$  – площадь пика, установленная хроматографом для массовой концентрации ГМДА в градуировочном растворе, с;

$b$  – коэффициент регрессии, с<sup>-1</sup> · см<sup>3</sup>/нг.

$x$  – массовая концентрация ГМДА в градуировочном растворе, нг/см<sup>3</sup>;

Градуировку проводят не реже одного раза в 6 мес, а также после технического обслуживания, ремонта оборудования, замены реактивов

и материалов, если система ВЭЖХ не была в эксплуатации в течение длительного времени, а также при отрицательных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики.

### 9.3.2 Проверка стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочного графика проводят перед началом каждой серии анализов путем хроматографирования градуировочного раствора с массовой концентрацией 4,0 нг/см<sup>3</sup> (см. 9.2.8).

Относительное расхождение между измеренной массовой концентрацией в градуировочном растворе  $C_{изм}$  и его фактической концентрацией  $C_k$ , выраженное в процентах, не должно превышать значения норматива стабильности градуировочного графика  $K$

$$\frac{|C_{изм} - C_k|}{C_k} \cdot 100 \% \leq K, \quad (4)$$

Норматив стабильности  $K$  для ГМДА равен 10 %.

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

## 10 Отбор проб воздушной вытяжки

10.1.1 Для получения воздушной вытяжки используют стеклянную емкость (эксикатор) вместимостью не менее 15 дм<sup>3</sup> или климатическую камеру.

10.1.2 Получение воздушной вытяжки из образцов изделий, содержащих в своем составе полиамид, проводят при определенной экспозиции, воздухообмене, температурном режиме и соотношении массы образца (площади образца) к объему воздушной среды в соответствии с требованиями документов, представленных в таблице 4.

Таблица 4 – Нормативные документы, регламентирующие условия приготовления воздушных вытяжек из образцов

Технический регламент Таможенного/Евразийского экономического союза	Нормативные документы, регламентирующие условия приготовления воздушных вытяжек из образцов
ТР ТС 005/2011	Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 (глава 4, пп. 17.3, 20, 21) [9]
ТР ТС 007/2011	МУК 4.1/4.3.1485-03 (раздел 3, п. 3.6.6) [10]
ТР ТС 008/2011	Инструкция 016-1211 (глава 3, п. 3.3.2) [11]
ТР ТС 017/2011	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 (глава 5, п. 23) [12]
ТР ТС 019/2011	МУ 11-11-15 РБ 02 (раздел 7, п. 7.1.2) [13]
ТР ТС 025/2012	ГОСТ 30255-2014
ТР ЕАЭС 042/2017	Инструкция 016-1211 (глава 3, п. 3.3.2) [11]

**10.1.3** Для отбора проб воздушной вытяжки воздух с объемным расходом 0,3 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой пластинкой, содержащий 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, в течение 50 мин.

Срок хранения отобранных проб – не более 5 сут при хранении в холодильнике при температуре от 2 °С до 8 °С.

#### **10.1.4** Холостая проба

Перед каждой серией анализов проводится отбор холостой пробы путем аспирации воздуха с объемным расходом 0,3 дм<sup>3</sup>/мин через поглотительный прибор с пористой пластиной, содержащий 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в течение 50 мин.

Воздух отбирают из эксикатора без образца, выдержанного в аналогичных с эксикатором и испытуемым образцом условиях.

Срок хранения отобранных холостых проб – не более 5 сут при хранении в холодильнике при температуре от 2 °С до 8 °С.

## **11** Порядок выполнения измерений

### **11.1** Подготовка отобранных проб к анализу

Аликвоту содержимого поглотительного прибора объемом 0,8 см<sup>3</sup> переносят в виалу вместимостью 2 см<sup>3</sup>, добавляют 0,1 см<sup>3</sup> 0,05 М боратного буферного раствора (см. 9.2.3), и 0,1 см<sup>3</sup> раствора Dns-Cl концентрацией 1000 мкг/см<sup>3</sup> (см. 9.2.4) для проведения процедуры дериватизации. Виалы закрывают крышкой с септой, встряхивают в течение 1 мин и оставляют в темном месте при температуре от 20 °С до 25 °С в течение 1 сут. Полученные растворы фильтруют через шприцевой фильтр с размером пор 0,45 мкм в новую виалу. Подготовка холостой пробы и пробы с добавкой проводят аналогично подготовке испытываемых проб.

Для анализа используют две параллельные пробы.

### **11.2** Выполнение измерений

Анализ холостой пробы и исследуемых проб проводят на жидкостном хроматографе не менее двух раз в условиях хроматографирования по п. 9.1.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика ГМДА по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации по предварительно установленной градуировочной характеристике согласно 9.3.

**11.3** Промежуточные результаты измерений и значения влияющих величин фиксируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

## **12** Порядок обработки результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют следующим образом.

**12.1** Массовую концентрацию ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке,  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot V_2}{V_3 \cdot V_4 \cdot 10^3}, \quad (5)$$

где  $C$  – массовая концентрация ГМДА в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику,  $\text{нг/см}^3$ ;  
 $V$  – объем пробы, подготовленной для хроматографирования,  $\text{см}^3$ ,  
 $V=1,0 \text{ см}^3$ ;  
 $V_2$  – объем поглотительного раствора при отборе пробы,  $\text{см}^3$ ,  $V_2=3,0 \text{ см}^3$ ;  
 $V_3$  – объем аликвоты для проведения процедуры дериватизации,  $\text{см}^3$ ,  
 $V_3=0,8 \text{ см}^3$ ;  
 $10^3$  – коэффициент для перевода единиц величин;  
 $V_4$  – объем отобранного воздуха,  $\text{дм}^3$ . Равен фактической вместимости эксикатора,  $V_4=15,0 \text{ дм}^3$ . В случае использования климатической камеры равен объему отобранного воздуха, приведенного к стандартным условиям, который вычисляют по формуле

$$V_4 = \frac{V_t \cdot (273 + 20) \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,3}, \quad (6)$$

где  $V_t$  – объем воздуха, отобранного для анализа,  $\text{дм}^3$ ;  
 $273$  – число, используемое для пересчета градусов Цельсия в кельвины;  
 $20$  – температура, соответствующая стандартным условиям,  $^{\circ}\text{C}$ ;  
 $P$  – атмосферное давление в месте отбора пробы,  $\text{кПа}$ ;  
 $t$  – температура воздуха в месте отбора пробы,  $^{\circ}\text{C}$ .  
 $101,3$  – давление, соответствующее стандартным условиям,  $\text{кПа}$ .

Если при измерении холостой пробы обнаружено присутствие пика ГМДА, то значение его массовой концентрации в холостой пробе вычитают из значения массовой концентрации в анализируемом образце. Значение массовой концентрации в холостой пробе, рассчитанное по формуле (4), не должно превышать 40 % значения нижней границы диапазона измерений.

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

**12.2** За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений  $\bar{X}$ ,  $\text{мг/м}^3$ , которое вычисляют по формуле

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}, \quad (7)$$

$$\bar{X}_1 = \frac{X_{1-1} + X_{1-2}}{2}, \quad (8)$$

$$\overline{X}_2 = \frac{X_{2-1} + X_{2-2}}{2}, \quad (9)$$

где  $\overline{X}_1$  – среднее арифметическое массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке, рассчитанное по двум результатам хроматографирования ( $X_{1-1}$ ,  $X_{1-2}$ ) первой параллельной пробы (см. 3.3), мг/м<sup>3</sup>;

$\overline{X}_2$  – среднее арифметическое массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке, рассчитанное по двум результатам хроматографирования ( $X_{2-1}$ ,  $X_{2-2}$ ) второй параллельной пробы (см. 3.3), мг/м<sup>3</sup>.

Вычисление массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке, при значениях менее 0,0010 мг/м<sup>3</sup> выполняют до шестого знака после запятой с округлением окончательного результата измерений до пятого знака после запятой. При значениях окончательного результата измерений, больших или равных 0,0010 мг/м<sup>3</sup>, вычисление проводят до пятого знака после запятой с округлением окончательного результата измерений до четвертого знака после запятой.

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 настоящей методики измерений.

### 13 Форма представления результатов измерений

**13.1** 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.

**13.2** Результат измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде представляют в форме:

«Массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде \_\_\_\_\_, составила

$$(\overline{X} \pm U) \text{ мг/м}^3, k = 2, P = 0,95, \quad (10)$$

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, 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

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (11)$$

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

При значениях окончательного результата измерений менее 0,0010 мг/м<sup>3</sup> расширенную неопределенность и окончательный результат измерений указывают с округлением до пятого знака после запятой. При значениях окончательного результата измерений, больших или равных 0,0010 мг/м<sup>3</sup>, расширенную неопределенность и окончательный результат измерений указывают с округлением до четвертого знака после запятой.

**13.3** Если полученное среднее арифметическое массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде,  $\bar{X}$ , мг/м<sup>3</sup>, меньше нижней границы или больше верхней границы диапазона измерения, то дают одностороннюю оценку окончательного результата измерений в виде, соответственно

$$\bar{X} < C_{\min}, \quad (12)$$

$$\bar{X} > C_{\max}, \quad (13)$$

где  $C_{\min}$  – нижняя граница диапазона измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, мг/м<sup>3</sup>,  $C_{\min} = 0,00050$  мг/м<sup>3</sup> (таблица 1);  
 $C_{\max}$  – верхняя граница диапазона измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, мг/м<sup>3</sup>,  $C_{\max} = 0,0025$  мг/м<sup>3</sup> (таблица 1).

## 14 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;
- контроля правильности результатов измерений.

#### 14.1 Контроль результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

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

Если абсолютное значение разности между наибольшим и наименьшим результатами двух параллельных измерений, проведенных согласно разделу 12, меньше либо равно абсолютному значению предела повторяемости  $r_{абс}$ , мг/м<sup>3</sup>, и выполняется условие

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq r_{абс}, \quad (14)$$

где  $\bar{X}_1, \bar{X}_2$  – результаты измерений, рассчитанные согласно разделу 12, мг/м<sup>3</sup>;  
 $r_{абс}$  – абсолютное значение предела повторяемости, мг/м<sup>3</sup>, которое рассчитывают по формуле

$$r_{абс} = 0,01 \cdot r \cdot \bar{X}, \quad (15)$$

где 0,01 – коэффициент пересчета из процентов;  
 $r$  – предел повторяемости, %, (таблица 1),

то результаты параллельных измерений признаются приемлемыми, и за окончательный результат измерений принимают их среднее арифметическое.

При невыполнении условия (14) измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

#### 14.2 Контроль результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

Контроль промежуточной прецизионности результатов измерений проводится с периодичностью, установленной процедурой внутреннего лабораторного контроля лаборатории.

Значение абсолютной разности между результатами первичного и повторного измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде в одной и той же пробе  $R_{I(TO)к}$ , мг/м<sup>3</sup>, полученными в условиях промежуточной прецизионности, не должно превышать абсолютного значения предела промежуточной прецизионности  $R_{I(TO)абс}$ , мг/м<sup>3</sup>, и выполняется условие

$$R_{I(TO)к} = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R_{I(TO)абс}, \quad (16)$$

где  $\bar{X}_1$  – результат первичного измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, рассчитанный согласно разделу 12, мг/м<sup>3</sup>;  
 $\bar{X}_2$  – результат повторного измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, рассчитанный согласно разделу 12, мг/м<sup>3</sup>;  
 $R_{I(TO)abs}$  – абсолютное значение предела промежуточной прецизионности, мг/м<sup>3</sup>, рассчитанное по формуле

$$R_{I(TO)abs} = 0,01 \cdot R_{I(TO)} \cdot \bar{X}, \quad (17)$$

где 0,01 – коэффициент пересчета из процентов;  
 $R_{I(TO)}$  – предел промежуточной прецизионности, %, (таблица 1);  
 $\bar{X}$  – среднее значение результатов первичного и повторного измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, мг/м<sup>3</sup>.

Первичный и повторный результаты измерений массовой концентрации ГМДА в воздушной вытяжке должны быть получены с изменяющимися факторами «время» и/или «персонал, выполняющий измерения».

При выполнении условия (16) оба результата считаются приемлемыми. При превышении  $R_{I(TO)к}$  значения  $R_{I(TO)abs}$  контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

#### 14.3 Контроль правильности результатов измерений

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

Контроль правильности результатов измерений при определении массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде проводят путем анализа пробы с добавкой. Значение величины добавки  $X_{доб}$ , должно быть не менее 0,001 мг/м<sup>3</sup>.

Пробу воздушной вытяжки с добавкой готовят путем внесения в раствор холостой пробы известного количества рабочего раствора ГМДА. Например, в 0,6 см<sup>3</sup> раствора холостой пробы вносят 0,2 см<sup>3</sup> рабочего раствора ГМДА № 2. Далее анализ холостой пробы и пробы с добавкой проводят согласно разделу 11.

Результат контроля правильности считается удовлетворительным, если выполняется следующее условие

$$\left| X_{доб} - \bar{X}_{пр.доб.} - X_{ком.пр.} \right| \leq 0,01 \cdot U(X) \cdot X_{доб}, \quad (18)$$

где  $X_{доб}$  – заданная величина добавки, мг/м<sup>3</sup>;

$\bar{X}_{пр.д.б.}$  – среднее значение результатов двух параллельных измерений пробы с добавкой, полученные в условиях повторяемости, рассчитанные согласно разделу 12, мг/м<sup>3</sup>;  
 $X_{кон.пр.}$  – результат измерения величины холостой пробы, рассчитанный согласно разделу 12, мг/м<sup>3</sup>;  
0,01 – коэффициент пересчета из процентов в доли единицы;  
 $U(X)$  – значение относительной расширенной неопределенности, приведенное в таблице 1, %.

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (18) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## Приложение А (обязательное)

### Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде

**А.1 Измерительная задача:** измерение массовой концентрации гексаметилендиамина (далее – ГМДА), выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке в диапазоне от 0,00050 до 0,00250 мг/м<sup>3</sup> методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Измерение массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной вытяжке согласно настоящей методике измерений включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации ГМДА в растворе;
- подготовка проб к измерениям;
- хроматографирование на жидкостном хроматографе с флуориметрическим детектором.

#### А.2 Математическая модель измерения

Модель измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, с учетом оценки прецизионности и оценки степени извлечения метода имеет вид

$$X = \frac{C \cdot V \cdot V_2}{V_3 \cdot V_4 \cdot 10^3} \cdot \frac{F}{Rec}, \quad (A.1)$$

где  $C$  – массовая концентрация ГМДА в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, нг/см<sup>3</sup>;  
 $V$  – объем пробы, подготовленной для хроматографирования, см<sup>3</sup>,  $V=1,0$  см<sup>3</sup>;  
 $V_2$  – объем поглотительного раствора при отборе пробы, см<sup>3</sup>,  $V_2=3,0$  см<sup>3</sup>;  
 $V_3$  – объем аликвоты для проведения процедуры дериватизации, см<sup>3</sup>,  $V_3=0,8$  см<sup>3</sup>;  
 $10^3$  – коэффициент перевода нг в мг;  
 $F$  – фактор повторяемости;  
 $Rec$  – степень извлечения в относительных единицах, рассчитывают по формуле

$$Rec = \frac{C_i - C_0}{\gamma}, \quad (5)$$

где  $C_i$  – массовая концентрация ГМДА в пробе с добавкой, найденная по градуировочному графику, нг/см<sup>3</sup>;

$C_0$  – массовая концентрация ГМДА в холостой пробе, найденная по градуировочному графику, нг/см<sup>3</sup>;

$\gamma$  – теоретическая массовая концентрация ГМДА в пробе с добавкой, нг/см<sup>3</sup>;

$V_4$  – объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>. Равен фактической вместимости эксикатора,  $V_4 = 15,0$  дм<sup>3</sup>. В случае использования климатической камеры равен объему отобранного воздуха, приведенного к стандартным условиям.

Перечень входных величин для оценки суммарной стандартной неопределенности представлен в таблице А.1.

**Таблица А.1 – Входные величины для оценки суммарной стандартной неопределенности**

Величина	Единица измерения	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и отличием степени извлечения от единицы		
$F$	-	фактор повторяемости
$Rec$	-	степень извлечения в относительных единицах
Составляющие неопределенности, обусловленные проведением измерений		
$C$	нг/см <sup>3</sup>	массовая концентрация ГМДА в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику
Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором и пробоподготовкой		
$V_4$	дм <sup>3</sup>	объем отобранного воздуха согласно 12.1
$V$	см <sup>3</sup>	объем пробы, подготовленной для хроматографирования
$V_2$	см <sup>3</sup>	объем поглотительного раствора при отборе пробы
$V_3$	см <sup>3</sup>	объем аликвоты для проведения процедуры дериватизации

Вклад объемного расширения жидкостей градуировочных растворов в относительные стандартные неопределенности вместимости мерной посуды был признан незначительным и не рассматривался.

Значение оценки поправочного множителя  $F$  предполагают равным 1.

### А.3 Анализ входных величин

Расчет неопределенности измерений проводят 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 ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде:

- а) объем отобранного воздуха;
- б) неопределенность, обусловленная построением и использованием градуировочной характеристики;
- в) неопределенность, обусловленная случайными факторами (фактор повторяемости);
- г) неопределенность, обусловленная извлечением (отличие степени извлечения от единицы).

**А.3.1 Составляющие неопределенности, обусловленные пробоотбором и подготовкой проб**

Входные величины, связанные с пробоотбором:

- объем пробы, подготовленной для хроматографирования,  $V$ , см<sup>3</sup>, объем поглотительного раствора при отборе пробы,  $V_2$ , см<sup>3</sup>, объем аликвоты для проведения процедуры дериватизации,  $V_3$ , см<sup>3</sup>;
- объем отобранного воздуха  $V_4$ , дм<sup>3</sup>.

Относительную стандартную неопределенность, обусловленную пробоотбором и подготовкой проб,  $u_n$  вычисляют по формуле

$$u_n = \sqrt{u_{nV}^2 + u_{nV2}^2 + u_{nV3}^2 + u_{nV4}^2}, \quad (\text{A.3})$$

где  $u_{nV}$  – относительная стандартная неопределенность, возникающая из-за отклонения объема пробы, подготовленного для хроматографирования;  
 $u_{nV2}$  – неопределенность объема, возникающая из-за отклонения объема поглотительного раствора при отборе пробы  $u(V_2)$ ;  
 $u_{nV3}$  – неопределенность объема, возникающая из-за отклонения объема аликвоты для проведения процедуры дериватизации  $u(V_3)$ ;  
 $u_{nV4}$  – неопределенность объема отобранного воздуха  $u(V_4)$ .

Анализ входных величин, источником которых являются процедуры пробоотбора и пробоподготовки, представлен в таблице А.2.

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

Входная величина	Анализ входной величины
1	2
Объем отобранного воздуха	
Объем отобранного воздуха $V_4$ , дм <sup>3</sup> , (см 12.1)	Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольный Значение оценки для диапазона $V_4 = 15$ дм <sup>3</sup> . Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(V_4)}{V_4} = \sqrt{\frac{u^2(v)}{v^2} + \frac{u^2(\tau)}{\tau^2}},$ где $V_4 = v \cdot \tau$ ; $v$ – объемный расход воздуха, дм <sup>3</sup> /мин; $\tau$ – время отбора, мин.

Продолжение таблицы А.2

1	2
<p>Объемный расход воздуха <math>v</math>, дм<sup>3</sup>/мин</p>	<p>Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный. Значение оценки <math>v = 0,3</math> дм<sup>3</sup>/мин 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}}</math> Относительная стандартная неопределенность <math display="block">\frac{u(v)}{v} = \frac{\Delta_v \cdot v_n}{100 \cdot \sqrt{3}} / v</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 0,2 дм<sup>3</sup>/мин до 2,0 дм<sup>3</sup>/мин</p>	
<p>Время отбора воздуха <math>\tau</math>, мин</p>	<p>Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: <math>\tau = 50</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}}</math> Относительная стандартная неопределенность <math display="block">\frac{u(\tau)}{\tau} = \frac{\Delta_\tau \cdot \tau_n}{100 \cdot \sqrt{3}} / \tau</math></p>
<p>Составляющая стандартной неопределенности, связанная с временем отбора, определяется на основании информации о пределах основной относительной погрешности измерения времени <math>\pm 0,5\%</math> аспиратора</p>	
<p>Объем пробы, подготовленной для хроматографирования, <math>V</math>, см<sup>3</sup></p>	<p>Объем пробы, подготовленной для хроматографирования, рассчитывается по формуле <math display="block">u(V) = \sqrt{u^2(V_{Dns-Cl}) + u^2(V_{буфер}) + u^2(V_{0,8})}</math> где <math>V = V_{0,8} + V_{Dns-Cl} + V_{буфер}</math>; <math>V_{Dns-Cl}</math> – объем раствора Dns-Cl, см<sup>3</sup>, <math>V_{Dns-Cl} = 0,1</math> см<sup>3</sup>; <math>V_{буфер}</math> – объем буферного раствора, см<sup>3</sup>, <math>V_{буфер} = 0,1</math> см<sup>3</sup>; <math>V_{0,8}</math> – объем аликвоты, см<sup>3</sup>, <math>V_{0,8} = 0,8</math> см<sup>3</sup>.  Входная величина: <math>V_{Dns-Cl}</math>, аналогично для <math>V_{буфер}</math>, см<sup>3</sup> Тип оценивания неопределенности: В Вид распределения: треугольное Значение оценки: <math>V_{Dns-Cl} = 0,1</math> см<sup>3</sup>, <math>V_{буфер} = 0,1</math> см<sup>3</sup> Стандартная неопределенность, обусловленная отклонением действительного значения сливаемого объема дозатора от номинального <math display="block">u(V_d) = \frac{\Delta \cdot V_{Dns-Cl}}{100 \cdot \sqrt{6}}</math></p>

Продолжение таблицы А.2

1	2
	<p>Стандартная неопределенность, обусловленная случайной погрешностью используемого дозатора</p> $u(V_S) = \frac{S_v \cdot V_{Dns-cl}}{100}$ <p>Стандартная неопределенность</p> $u(V_{Dns-cl}) = \sqrt{u(V_\Delta)^2 + u(V_S)^2}$
<p>Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемых систематической составляющей основной относительной погрешности дозатора «Лайт» ДПЮП-1-100-1000. Пределы допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности составляют <math>\pm 1,5\%</math> – для 100 мкл; <math>\pm 1,0\%</math> – для 1000 мкл. Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей относительной погрешности для 100 мкл составляет <math>S_v = 2,0\%</math>; для 1000 мкл составляет <math>S_v = 1,0\%</math>.</p>	
	<p>Входная величина: <math>V_{0,8}</math> см<sup>3</sup>                      Тип оценивания неопределенности В                      Вид распределения: треугольный                      Значение оценки: <math>V_{0,8} = 0,8</math> см<sup>3</sup>                      Интервал, в котором находится значение входной величины: <math>\pm 0,01</math> см<sup>3</sup>                      Стандартная неопределенность</p> $u(V_{0,8}) = \frac{\Delta_{V_{0,8}}}{\sqrt{6}}$
<p>Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемой погрешности используемой мерной посуды, в данном случае – пипетки градуированной номинальной вместимостью 1 см<sup>3</sup> 2 класса точности. Пределы допускаемой погрешности <math>\pm 0,01</math> см<sup>3</sup></p>	
<p>Объем поглотительного раствора при отборе пробы <math>V_2</math>, см<sup>3</sup></p>	<p>Тип оценивания неопределенности В                      Вид распределения: треугольный                      Значение оценки: 3,0 см<sup>3</sup>                      Интервал, в котором находится значение входной величины <math>\pm 0,05</math> см<sup>3</sup>                      Относительная стандартная неопределенность</p> $\frac{u(V_2)}{V_2} = \frac{\Delta_{V_2}}{V_2 \cdot \sqrt{6}}$
<p>Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемой погрешности используемой мерной посуды, в данном случае – пипетки градуированной номинальной вместимостью 5 см<sup>3</sup> 2 класса точности. Пределы допускаемой погрешности <math>\pm 0,05</math> см<sup>3</sup></p>	

Окончание таблицы А.2

1	2
Объем аликвоты для проведения процедуры дериватизации $V_3$ , см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения: треугольный Значение оценки: $V_3 = 0,8$ см <sup>3</sup> Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 0,01$ см <sup>3</sup> Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(V_3)}{V_3} = \frac{\Delta_{V_3}}{V_3 \cdot \sqrt{6}}$
Интервал возможных значений входной величины определяется пределами допускаемой погрешности используемой мерной посуды, в данном случае – пипетки градуированной номинальной вместимостью 1 см <sup>3</sup> 2 класса точности. Пределы допускаемой погрешности $\pm 0,01$ см <sup>3</sup>	

Влиянием колебания температуры в лаборатории в пределах  $\pm 5$  °С (в соответствии с методикой измерений) и объемным расширением жидкости пренебрегают, так как эти вклады в значение стандартной неопределенности незначительны.

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

Входная величина, связанная с проведением измерений:

- массовая концентрация ГМДА, найденная по градуировочной характеристике,  $C$ , нг/см<sup>3</sup>.

Анализ входной величины, источником которых является процедура проведения измерений, представлен в таблице А.3.

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

Входная величина	Анализ входных величин
Массовая концентрация ГМДА, найденная по градуировочной характеристике, $C$ , нг/см <sup>3</sup>	Тип оценивания неопределенности: А Вид распределения нормальный Значение оценки: $C$ , нг/см <sup>3</sup> Суммарная стандартная неопределенность: обусловлена неопределенностью построения градуировочного графика.

Значение массовой концентрации ГМДА в растворе,  $C$ , нг/см<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 ГМДА в градуировочных растворах;

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

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

$$u(C, x_i) = \frac{u(x_i)}{N}, \quad (\text{A.3})$$

где  $u(x_i)$  – неопределенность приписанного значения массовой концентрации ГМДА в  $i$ -ом градуировочном растворе,  $\text{нг/см}^3$ ;  
 $N$  – количество градуировочных растворов (точек на графике).

Суммарная неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовой концентрации ГМДА в растворе во всех градуировочных растворах рассчитывается по следующей формуле

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

где  $N$  – количество градуировочных растворов (точек на графике),  $N=6$ .

Оценивание неопределенности приписанного значения массовой концентрации ГМДА в  $i$ -ом градуировочном растворе выполняют по формуле

$$u(x_i) = x_i \cdot \sqrt{\left( \frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left( \frac{u(\rho)}{\rho} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{исх}})}{V_{\text{исх}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{исх-1}})}{V_{\text{исх-1}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{роб}})}{V_{\text{роб}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{роб-1}})}{V_{\text{роб-1}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{роб-2}})}{V_{\text{роб-2}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{\text{роб-2i}})}{V_{\text{роб-2i}}} \right)^2 + \left( \frac{u(V)}{V} \right)^2}, \quad (\text{A.5})$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы ГМДА, взятого для приготовления стандартного раствора, мг;

$m$  – масса ГМДА, взятая для приготовления стандартного раствора, мг;

$u(\rho)$  – стандартная неопределенность содержания ГМДА в реактиве;

$\rho$  – содержание ГМДА в реактиве;

$u(V_{\text{исх}})$  – стандартная неопределенность объема исходного стандартного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{исх}}$  – объем исходного стандартного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$u(V_{\text{исх-1}})$  – стандартная неопределенность объема аликвоты исходного стандартного раствора, взятого для приготовления рабочего раствора № 1 заданной массовой концентрации ГМДА,  $\text{см}^3$ ;

$V_{исх-1}$  – объем аликвоты исходного стандартного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора № 1 заданной массовой концентрации ГМДА, см<sup>3</sup>;

$u(V_{раб})$  – стандартная неопределенность объема рабочего раствора № 1, см<sup>3</sup>;

$V_{раб}$  – объем рабочего раствора № 1, см<sup>3</sup>;

$u(V_{раб-1})$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора № 1, взятого для приготовления рабочего раствора № 2 заданной массовой концентрации ГМДА, см<sup>3</sup>.

$V_{раб-1}$  – объем аликвоты рабочего раствора № 1, взятый для приготовления рабочего раствора № 2 заданной массовой концентрации ГМДА, см<sup>3</sup>;

$u(V_{раб-2})$  – стандартная неопределенность объема рабочего раствора № 2, см<sup>3</sup>;

$V_{раб-2}$  – объем рабочего раствора № 2, см<sup>3</sup>;

$u(V_{раб-2i})$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора № 2, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>.

$V_{раб-2i}$  – объем аликвоты рабочего раствора № 2, взятый для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V)$  – стандартная неопределенность объема экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>.

Стандартную неопределенность объема экстракта, подготовленного для хроматографирования,  $u(V)$ , см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$u(V) = \sqrt{u(V_{раб-2i})^2 + u(V_{вода-i})^2 + u(V_{Dns-Cl})^2 + u(V_{буфер})^2}, \quad (A.6)$$

где  $u(V_{раб-2i})$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора № 2, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>.

$u(V_{вода-i})$  – стандартная неопределенность объема дистиллированной воды, взятой для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_{Dns-Cl})$  – стандартная неопределенность объема раствора дансилхлорида, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>;

$u(V_{буфер})$  – стандартная неопределенность объема боратного буферного раствора, взятого для приготовления  $i$ -ого градуировочного раствора, см<sup>3</sup>.

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

$$\frac{u(C, y)}{C} = S_{x(omn)}, \quad (\text{A.7})$$

где  $S_{x(omn)}$  – относительное стандартное отклонение для массовой концентрации ГМДА в растворе  $j$ -ого уровня  $S_{xj(omn)}$ , вычисляют по формуле

$$S_{xj(omn)} = \frac{S_{xj}}{x_j}. \quad (\text{A.8})$$

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 ГМДА в градуировочном растворе.

Относительную суммарную стандартную неопределенность градуировочной характеристики  $u_{sp}$  вычисляют по формуле

$$u_{sp} = \sqrt{\left(\frac{u(C, x)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(C, y)}{C}\right)^2}. \quad (\text{A.9})$$

### **А.3.3 Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений**

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

$$u_{Frep} = \frac{S_r}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.10})$$

где  $S_r$  – относительное стандартное отклонение повторяемости, %.

### **А.3.4 Составляющие неопределенности, обусловленные отличием степени извлечения от единицы**

Неопределенность, обусловленная отличием степени извлечения от единицы при выделении ГМДА из изделий, содержащих в своем составе полиамид, в воздушную среду, вычисляют по формуле

$$u_{\text{извл. об.}} = \frac{t_{crit} \cdot u(\overline{Rec})}{1,96}. \quad (\text{A.11})$$

Стандартную неопределенность  $u(\overline{Rec})$ , в долях единицы, вычисляют по формуле

$$u(\overline{\text{Rec}}) = \overline{\text{Rec}} \sqrt{\left(\frac{u(\overline{P})}{\overline{P}}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{P}_0)}{\overline{P}_0}\right)^2 + \left(\frac{u(\gamma)}{\gamma}\right)^2}, \quad (\text{A.12})$$

где  $\overline{\text{Rec}}$  – средняя степень извлечения, вычисляют по формуле (A.13).

$\frac{u(\overline{P})}{\overline{P}}$  – относительная стандартная неопределенность измеренной массовой концентрации ГМДА в пробе с добавкой;

$\frac{u(\overline{P}_0)}{\overline{P}_0}$  – относительная стандартная неопределенность измеренной массовой концентрации ГМДА в пробе без добавки;

$\frac{u(\gamma)}{\gamma}$  – относительная стандартная неопределенность массовой концентрации ГМДА в пробах с добавками. Вычисляют по формуле (A.16).

Для упрощения расчетов степень извлечения оценивается на основании массовой концентрации в пробе (без пересчета с использованием объема воздуха).

Среднюю степень извлечения рассчитывают по формуле

$$\overline{\text{Rec}} = \frac{(\overline{P} - \overline{P}_0)}{\gamma}, \quad (\text{A.13})$$

где  $\overline{P}$  – среднее арифметическое результатов определения массовой концентрации ГМДА в пробах с добавкой,  $\text{нг/см}^3$ ;

$\overline{P}_0$  – среднее арифметическое результатов определения массовой концентрации ГМДА в пробах без добавки,  $\text{нг/см}^3$ ;

$\gamma$  – массовая концентрация ГМДА, внесенного в пробу,  $\text{нг/см}^3$ .

Расчет стандартной неопределенности измеренной массовой концентрации ГМДА в пробе с добавкой,  $u(\overline{P})$ ,  $\text{нг/см}^3$ , и стандартной неопределенности измеренной массовой концентрации ГМДА в пробе без добавки  $u(\overline{P}_0)$ ,  $\text{нг/см}^3$ , проводят по формулам

$$u(\overline{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p=16} (\overline{P} - P_i)^2}{p(p-1)}}, \quad (\text{A.14})$$

$$u(\overline{P}_0) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p=16} (\overline{P}_0 - P_{0i})^2}{p(p-1)}}, \quad (\text{A.15})$$

где  $P_{0i}$  – результат  $i$ -ого определения массовой концентрации ГМДА в пробах без добавки,  $\text{нг}/\text{см}^3$ ;

$P_i$  – результат  $i$ -ого определения массовой концентрации ГМДА в пробах с добавкой,  $\text{нг}/\text{см}^3$ ;

$p$  – количество измерений пробы с добавкой.

Расчет относительной стандартной неопределенности массовой концентрации ГМДА в пробах с добавками  $u(\gamma)/\gamma$  проводят по формуле

$$\frac{u(\gamma)}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{доб}})}{V_{\text{доб}}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{\text{доб}})}{C_{\text{доб}}}\right)^2}, \quad (\text{A.16})$$

где  $\frac{u(V_2)}{V_2}$  – относительная стандартная неопределенность объема, возникающая из-за отклонения объема воды в поглотительном устройстве;

$\frac{u(V_{\text{доб}})}{V_{\text{доб}}}$

– относительная стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора № 2 ГМДА, вносимого для приготовления пробы с добавкой;

$\frac{u(C_{\text{доб}})}{C_{\text{доб}}}$

– относительная стандартная неопределенность массовой концентрации ГМДА в рабочем растворе №2, использованном для приготовления пробы с добавкой. Вычисляют по формуле

$$\frac{u(C_{\text{доб}})}{C_{\text{доб}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho)}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{исх}})}{V_{\text{исх}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{исх-1}})}{V_{\text{исх-1}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{раб}})}{V_{\text{раб}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{раб-1}})}{V_{\text{раб-1}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{раб-2}})}{V_{\text{раб-2}}}\right)^2}, \quad (\text{A.17})$$

где  $u(m)$  – стандартная неопределенность массы ГМДА, взятого для приготовления стандартного раствора, мг;

$m$  – масса ГМДА, взятая для приготовления исходного раствора, мг;

$u(\rho)$  – стандартная неопределенность содержания ГМДА в реактиве;

$\rho$  – содержание ГМДА в реактиве;

$u(V_{\text{исх}})$  – стандартная неопределенность объема исходного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{исх}}$  – объем исходного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$u(V_{\text{исх-1}})$  – стандартная неопределенность объема аликвоты исходного раствора, взятого для приготовления рабочего раствора № 1 заданной массовой концентрации ГМДА,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{исх-1}}$  – объем аликвоты исходного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора № 1 заданной массовой концентрации ГМДА,  $\text{см}^3$ ;

$u(V_{\text{раб}})$  – стандартная неопределенность объема рабочего раствора № 1,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{раб}}$  – объем рабочего раствора № 1,  $\text{см}^3$ ;

$u(V_{\text{раб-1}})$  – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора № 1, взятого для приготовления рабочего раствора № 2 заданной массовой концентрации ГМДА, см<sup>3</sup>.

$V_{\text{раб-1}}$  – объем аликвоты рабочего раствора, взятый для приготовления рабочего раствора № 2 заданной массовой концентрации ГМДА, см<sup>3</sup>;

$u(V_{\text{раб-2}})$  – стандартная неопределенность объема рабочего раствора № 2, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{раб-2}}$  – объем рабочего раствора № 2, см<sup>3</sup>.

#### А.4 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

#### А.5 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

#### А.6 Бюджет неопределенности измерений

Относительную суммарную стандартную неопределенность массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде определяют в соответствии с законом распространения неопределенностей через относительные стандартные неопределенности влияющих величин по формуле

$$u(X) / X = \sqrt{(u_{zp})^2 + (u_n)^2 + (u_{извл})^2 + (u_{Frep})^2} \cdot \quad (\text{A.26})$$

Бюджет неопределенности измерений представлен в таблице А.4.

Таблица А.4 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде

Влияющая величина	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность
Построение и использование градуировочной характеристики	А	$u_{zp}$
Отбор проб и пробоподготовка	В	$u_n$
Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	А	$u_{Frep}$
Извлечение (отличие степени извлечения от единицы)	А	$u_{извл}$
Относительная суммарная стандартная неопределенность		$u(X)/X$

### А.7 Расширенная неопределенность

Коэффициент охвата для нормального распределения при уровне доверия 0,95 равен 2. Относительную расширенную неопределенность  $U(X)$ , %, вычисляют по формуле

$$U(X) = 100 \cdot k \cdot u(X) / X = 200 \cdot u(X) / X \quad (\text{A.27})$$

### А.8 Полный результат измерений

Результат измерения массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде представляют в форме:

«Массовая концентрация ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде \_\_\_\_\_, составила

$$(\bar{X} \pm U) \text{ мг/м}^3, k = 2, P = 0,95\text{»}, \quad (\text{A.28})$$

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде, 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

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (\text{A.29})$$

где  $U(X)$  – относительная расширенная неопределенность, %, рассчитанная согласно А.7 или приведенная в таблице 1;

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

При значениях окончательного результата измерений менее 0,0010 мг/м<sup>3</sup> расширенную неопределенность и окончательный результат измерений указывают с округлением до пятого знака после запятой. При значениях окончательного результата измерений, больших или равных 0,0010 мг/м<sup>3</sup>, расширенную неопределенность и окончательный результат измерений указывают с округлением до четвертого знака после запятой.

## 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 ГМДА, выделяемого из изделий из полиамидов, в воздушной среде. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием» / разработ.: Т.П. Крымская, П.А. Станишевская, М.С. Турко; НИИ ГТЭВМ РЦГЭиОЗ. – Минск, 2025. – 70 с.
- [5] ЦАРЯ.2772.001 РЭ Термогигрометры ИВА-6А, ИВА-6Н Руководство по эксплуатации
- [6] ТУ 9452-016-00480514-95 Поглотители
- [7] Гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности микроорганизмов-продуцентов, микробных препаратов и их компонентов, вредных веществ в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работающих», утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021 г
- [8] Гигиенический норматив «Микроклиматические показатели безопасности и безвредности на рабочих местах», утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021 г
- [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] Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек : МУК 4.1/4.3.2038-05. – Введ. 2006-04-01. – М., 2006. – С. 8–9
- [11] Инструкция по применению № 016-1211 «Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей», утв. Главным государственным санитарным врачом Республики Беларусь 15.12.2011
- [12] Инструкция 1.1.10-12-96-2005 «Гигиеническая оценка тканей, одежды и обуви», утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 28 декабря 2005 №268
- [13] Методические указания МУ 11-11-15 РБ 02 «Порядок и организация проведения гигиенической экспертизы производственной

- и специальной одежды. Показатели гигиенической безопасности и методы определения», утв. Главным государственным санитарным врачом Республики Беларусь 30.12.02 г
- [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

