

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного  
предприятия «НПЦ»



С.И. Сычик

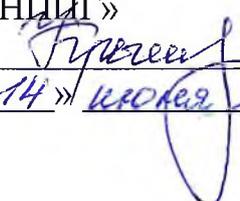
2023

**Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВИНЛАЦЕТАТА, ВЫДЕЛЯЕМОГО  
ИЗ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА  
ОСНОВЕ ВИНЛАЦЕТАТА, В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ  
Методика измерений методом газовой хроматографии**

**АМИ.МН 0111-2023**

Разработчик:  
Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований  
государственного предприятия  
«НПЦ»

  
Т.П. Крымская  
«14» июля 2023

Минск, 2023

## Содержание

Вводная часть .....	3
1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики измерений.....	3
2 Нормативные ссылки .....	4
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы .....	6
4 Метод измерений .....	8
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды .....	9
6 Требование к квалификации персонала, выполняющего измерения .....	9
7 Требования к условиям измерений.....	9
8 Подготовка к выполнению измерений.....	10
9 Порядок выполнения измерений .....	21
10 Порядок обработки результатов измерений .....	22
11 Форма представления результатов измерений.....	23
12 Контроль точности результатов измерений.....	24
Приложение А (обязательное) Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках .....	28
Приложение Б (обязательное) Алгоритм расчета и оценивания неопределенности измерений массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке.....	38
Библиография .....	49

## **Вводная часть**

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных средах (далее – водных вытяжках) в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> и в воздушной среде (далее – воздушной вытяжке) в диапазоне от 0,075 до 0,300 мг/м<sup>3</sup> методом газовой хроматографии.

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

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

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

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

Выбросов в совокупности экспериментальных данных обнаружено не было.

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

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

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

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

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации	Относительное стандартное отклонение повторяемости $\sigma_r, \%$	Предел повторяемости, $r, \%$	Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности $\sigma_{I(TO)}, \%$	Предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}, \%$	Относительная расширенная неопределенность $U(X), \%$ ( $P = 95\%, k = 2$ ), не более
Винилацетат в водных вытяжках	От 0,1 до 0,5 мг/дм <sup>3</sup>	9	25	11	30	25
Винилацетат в воздушной вытяжке	От 0,075 до 0,300 мг/м <sup>3</sup>	4	12	9	24	24

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

## 2 Нормативные ссылки

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

ТР ТС 005/2011 О безопасности упаковки;

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

ТР ТС 008/2011 О безопасности игрушек;

ТР ТС 017/2011 О безопасности продукции легкой промышленности;

СТБ ISO 5725-2-2022 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 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения;

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия;

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

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

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

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 3.1 Средства измерений

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

ЗАО  
«СКБ Хроматэк»  
РФ

Газовый хроматограф «TRACE 1310», оснащенный двумя ПИД с линейным динамическим диапазоном не менее  $10^7$ , дозатором равновесного пара «TriPlus 300» (далее – ДРП), предел допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала (высот и времен удерживания хроматографических пиков) при работе с дозатором 2 %, программное обеспечение «Chromeleon», версия не ниже 7.2.

Thermo Fisher  
Scientific, США

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

ГОСТ OIML R 76-1

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

[5]

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

ЗАО СКБ  
«Хроматэк»,  
РФ

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

Могут быть использованы другие средства измерений с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

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

### 3.2 Вспомогательные устройства

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

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

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

Устройство ввода в сорбционную трубку (например, устройство ввода в сорбционную трубку 214.5.885.023 производства СКБ Хроматэк), РФ ЗАО «СКБ Хроматэк», РФ

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

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

Возможно использование трубки, заполненной моносорбентом Tenax GR 35/60

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

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

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

Могут быть использованы другие вспомогательные устройства с техническими характеристиками не хуже указанных.

### 3.3 Материалы и реактивы

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

Могут быть использованы другие материалы и реактивы с характеристиками и по качеству не хуже указанных.

## 4 Метод измерений

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

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

Принцип определения винилацетата основан на извлечении винилацетата из воздушной вытяжки твердым сорбентом, его термической десорбции и определении с использованием двух параллельных кварцевых капиллярных колонок, идентификации винилацетата по временам

удерживания на двух каналах ПИД и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Пик на втором канале ПИД-2 (DB-624) имеет статус основной, на первом канале ПИД-1 (ZB-Wax) – статус подтверждающий.

Предел количественного определения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, в воздушной вытяжке – 0,075 мг/м<sup>3</sup>.

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

При выполнении измерений массовых концентраций винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной вытяжках соблюдают следующие требования:

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

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

**5.3** Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005 и по [7], [8].

**5.4** Параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать требованиям [9], [10].

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

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

## **7 Требования к условиям измерений**

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 20 °С.

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

## **8 Подготовка к выполнению измерений**

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

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

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

Подготовку хроматографа, ДРП, капиллярных колонок проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

Кварцевые капиллярные колонки соединяют параллельно с одним испарителем с помощью специального разветвителя, в котором поток газаносителя 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 газаносителя от 3 до 5 см<sup>3</sup>/мин. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками.

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

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

Проверяют герметичность соединений с использованием программного обеспечения прибора.

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

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

**Таблица 2 – Условия хроматографирования и условия работы дозатора равновесного пара**

Условие	Значение
Давление на входе в капиллярную колонку (расход газа-носителя (гелий))	60 кПа
Сброс газа-носителя	8 см <sup>3</sup> /мин
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора (ПЖД)	250 °С
Объемный расход газа-носителя на поддув детектора	30 см <sup>3</sup> /мин
Объемный расход водорода	30 см <sup>3</sup> /мин
Объемный расход воздуха	300 см <sup>3</sup> /мин
Температура первого изотермического участка	40 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С /мин
Температура второго изотермического участка	110 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин
Скорость программирования температуры	50 °С /мин
Температура третьего изотермического участка	220 °С
Длительность третьего изотермического участка	2 мин
<b>Параметры ДРП (Headspace Autosampler)</b>	
Вспомогательный газ (Auxiliary Gas)	Азот
Время термостатирования виалы с пробой (Vial Equilibration Time)	40 мин (при встряхивании - 20 мин)
Температура термостата виалы с пробой (Oven Temperature)	80 °С
Температура переходной линии (Transfer Line Temperature)	145 °С
Температура манифолда (Manifold Temperature)	135 °С
Время уравнивание давления (Pressure equilibration time)	20 с
Избыточное давление в виале (Auxiliary pressure)	0,70 бар
Время наполнения петли (Loop fill time)	20 с
Время установления равновесия в петле (Loop equilibraion tme)	5 с
Время инъекции	20 с
Объем вводимой дозы равновесного пара	3 см <sup>3</sup>
Общее время анализа	25,2 мин

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

### 8.1.2 Приготовление растворов

8.1.2.1 Приготовление основного раствора винилацетата в этиловом спирте

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

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

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

где  $m$  – масса навески винилацетата, мг;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.1.2.3 Приготовление градуировочных растворов винилацетата для установления градуировочной характеристики

Для получения серии градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 см<sup>3</sup> рабочего раствора винилацетата. Объем раствора доводят до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Получают серию градуировочных растворов с массовыми концентрациями винилацетата: 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; 0,3 мг/дм<sup>3</sup>; 0,4 мг/дм<sup>3</sup>; 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки.

### 8.1.3 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе (мг/дм<sup>3</sup>), устанавливают по пяти сериям из пяти градуировочных растворов винилацетата.

В виалу, содержащую 10 см<sup>3</sup> 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 винилацетата проводится на каждом из каналов детекторов по временам удерживания при хроматографировании градуировочных растворов.

Время удерживания указывают с точностью до трех знаков после запятой, окно поиска должно быть в пределах  $\pm 1\%$ .

Для определения времени удерживания винилацетата градуировочный раствор с концентрацией 0,2 мг/дм<sup>3</sup> с внесенным 1 г безводного сернокислого натрия (п. 8.1.2.3) хроматографируют не менее пяти раз. Время удерживания определяемого вещества определяют как среднее арифметическое результатов измерений всех определений по формуле

$$\bar{t}_R = \frac{\sum_{i=1}^n t_{R_i}}{n}, \quad (3)$$

где  $t_{R_i}$  – время удерживания, установленное хроматографом для винилацетата в градуировочном растворе, мин;

$n$  – общее количество измерений.

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение прибора. Проводят идентификацию винилацетата на двух каналах детекторов.

Ориентировочное время удерживания винилацетата на ПИД-1 – 6,470 мин, на ПИД-2 – 9,753 мин. Точное время удерживания устанавливается по раствору стандартного образца.

Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида  $Y = bx + a$  площади пика от массовой концентрации винилацетата в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Градуировку проводят один раз в 3 месяца или после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания винилацетата с учетом окна поиска в пределах  $\pm 1\%$  и стабильности градуировочного графика проводят перед началом каждой серии анализов при периодической работе либо после 20-ти анализов при непрерывной работе хроматографа путем хроматографирования градуировочного раствора с концентрацией 0,2 мг/дм<sup>3</sup> с внесенным 1 г безводного сернокислого натрия (п. 8.1.2.3).

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости значением массовой концентрации винилацетата, содержащегося в градуировочном растворе  $C_{\text{изм}}$  и значением

приписанной ему массовой концентрации  $C_x$  не превысит норматива стабильности  $K$

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

Норматив стабильности  $K$  для винилацетата равен 9 %.

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

8.1.4.1 Подготовка к выполнению измерений при определении винилацетата в водных вытяжках

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

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

Технический регламент Таможенного/Евразийского экономического союза	Нормативный документ, регламентирующий условия приготовления водных вытяжек из образцов
ТР ТС 005/2011	Приложение 2 ТР ТС 005/2011
	Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 [11]
ТР ТС 007/2011	ГОСТ 25779-90 [12]
	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 (в части одежды, изделий из текстильных материалов, обуви) [13]
ТР ТС 008/2011	МУК 4.1/4.3.2038-05 [14]
	ГОСТ 25779-90 [12]
ТР ТС 017/2011	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 [15]

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

Отбирают 10  $\text{см}^3$  водной вытяжки, помещают в виалу, содержащую 1 г безводного сернокислого натрия, герметизируют крышкой по п.3.2. Для анализа отбирают две параллельные пробы. Срок хранения проб не более 1 сут при температуре от 2 °С до 8 °С.

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

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

### 8.2.1 Подготовка хроматографа, термодесорбера, капиллярных колонок

Подготовку хроматографа и термодесорбера проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

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

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

После охлаждения термостата колонок хроматографа до температуры окружающего воздуха 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, 5.

Таблица 4 – Условия работы термодесорбера

Условие	Значение
Продувочный газ	Азот
Температура крана	160 °С
Температура переходной линии	180 °С
<b>Условия проведения подготовки:</b>	
Объемный расход газа – носителя	10 см <sup>3</sup> /мин
Температура ловушки (нижняя)	минус 10 °С
<b>Условия проведения продувки:</b>	
Температура продувки	40 °С
Объемный расход продувочного газа	30 см <sup>3</sup> /мин
Время продувки	1 мин
<b>Условия проведения десорбции:</b>	
Температура десорбции	250 °С

**Продолжение таблицы 4**

<b>Условие</b>	<b>Значение</b>
Объемный расход продувочного газа	20 см <sup>3</sup> /мин
Время десорбции	8 мин
<b>Условия проведения анализа:</b>	
Температура ловушки (верхняя)	300 °С
Скорость нагрева	500 °С/мин
Время нагрева	2 мин
<b>Условия проведения очистки:</b>	
Температура трубки	300 °С
Объемный расход продувочного газа (азота)	50 см <sup>3</sup> /мин
Время очистки	10 мин

**Таблица 5 – Условия проведения газохроматографического анализа**

<b>Условие</b>	<b>Значение</b>		
Газ-носитель, продувочный газ	Азот		
Температура детектора (ПИД)	250 °С		
Температура испарителя	220 °С		
Режим ввода пробы	Без деления, с экономией газа		
Сброс газа-носителя с испарителя	Скорость, мл/мин	Расход, мл/мин	Время, мин
	-	0	3
	0	30	3
	200	10	0
Давление на входе в колонку	52,694 кПа		
Температура первого изотермического	45 °С		
Длительность первого изотермического	7 мин		
Скорость программирования температуры	5 °С/мин		
Температура второго изотермического	135 °С		
Длительность второго изотермического	0 мин		
Скорость программирования температуры	20 °С/мин		
Температура третьего изотермического	220 °С		
Длительность третьего изотермического	7 мин		
Объемный расход газа-носителя на поддув	50 см <sup>3</sup> /мин		
Объемный расход водорода	50 см <sup>3</sup> /мин		
Объемный расход воздуха	500 см <sup>3</sup> /мин		
Общее время анализа	36,25 мин		

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

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

### 8.2.2 Подготовка к работе сорбционных трубок

При первичном кондиционировании сорбционную трубку устанавливают в термостат десорбера в соответствии с инструкцией по эксплуатации и постепенно повышают температуру от 100 °С до 300 °С через три или четыре ступени, при объемном расходе инертного газа (азота) около 100 см<sup>3</sup>/мин. Время кондиционирования новой трубки должно быть не менее 1 часа. Температура кондиционирования не должна превышать максимальную рабочую температуру самого термолабильного сорбента.

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

После кондиционирования сорбционную трубку необходимо проверить на чистоту, проведя холостой анализ при условиях работы термодесорбера (таблица 4) и хроматографирования (таблица 5). В случае наличия примесей повторить процедуру кондиционирования.

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

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

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

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

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

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

#### 8.2.4 Приготовление растворов

8.2.4.1 Приготовление основного раствора винилацетата в этиловом спирте

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

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

$$C = \frac{m \cdot w}{V_{осн}}, \quad (5)$$

где  $m$  – масса навески винилацетата, мг;

$w$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

$V_{осн}$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>,  $V_{осн} = 100$  см<sup>3</sup>.

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

8.2.4.2 Приготовление градуировочных растворов винилацетата для установления градуировочной характеристики

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

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

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

Срок хранения градуировочных растворов не более 7 сут в колбах с притертыми пробками при температуре от 2 °С до 8 °С.

#### 8.2.5 Установление градуировочной характеристики

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

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

Далее отдувают растворитель из сорбционной трубки в течение 2 мин с объемным расходом  $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ . По окончании продувки сорбционную трубку помещают в термодесорбер и проводят анализ при условиях, приведенных в таблицах 4, 5. Для каждого градуировочного раствора из серии надо использовать разные сорбционные трубки

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

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

Для определения времени удерживания винилацетата 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 по формуле (3).

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение прибора. Проводят идентификацию винилацетата на двух каналах детекторов.

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

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

Градуировку проводят один раз в 3 мес, а также после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания винилацетата с учетом окна поиска в пределах  $\pm 1 \%$  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 6.

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости значением массы винилацетата в градуировочном растворе № 2,  $G_{изм}$  и приписанной ему значением,  $G_x$ , не превысит норматива стабильности,  $K$

$$\frac{|G_{изм} - G_x|}{G_x} \cdot 100 \% \leq K, \quad (6)$$

Норматив стабильности  $K$  равен 6 %.

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

#### 8.2.6 Отбор и подготовка проб к измерениям

Получение воздушной вытяжки из образцов текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, проводят при определенной экспозиции, воздухообмене, температурном режиме и соотношении массы образца (г) (площади образца (м<sup>2</sup>)) к объему воздушной среды (м<sup>3</sup>) в соответствии с требованиями нормативных документов, представленных в таблице 7.

**Таблица 7 – Нормативные документы, регламентирующие условия приготовления воздушной вытяжки из образцов**

Технический регламент Таможенного/Евразийского экономического союза	Нормативный документ, регламентирующий условия приготовления воздушной вытяжки из образцов
ТР ТС 005/2011	Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 [11]
ТР ТС 007/2011	Инструкция 016-1211 [15]
	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 (в части одежды, изделий из текстильных материалов, обуви) [13]
ТР ТС 008/2011	Инструкция 016-1211 [15]
	МУК 4.1/4.3.2038-05 [14]
ТР ТС 017/2011	Инструкция 1.1.10-12-96-2005 [13]

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

Воздух с объемным расходом 100 см<sup>3</sup>/мин аспирируют через две сорбционные трубки, присоединенные к емкости с образцом, в течение 25 мин. Одновременно отбирают две параллельные пробы. При использовании эксикатора ко второй трубке присоединяют стеклянный тройник, позволяющий одновременно отбирать две пробы.

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

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

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

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

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

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

Срок хранения проб не более 1 нед при температуре от 15 °С до 25 °С.

## **9 Порядок выполнения измерений**

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

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

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

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика винилацетата по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации, мг/дм<sup>3</sup>, согласно п.10.1.

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

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

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

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

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

## 10 Порядок обработки результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют следующим образом:

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

**10.2** Массу винилацетата  $G$ , мкг, адсорбированного из воздушной вытяжки, рассчитывают по установленной в п. 8.2.5 градуировочной характеристике. Масса винилацетата в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора соответствует массе этого вещества в 2,5 дм<sup>3</sup> отбираемого воздуха.

Массовую концентрацию винилацетата, выделившегося из образца в воздушную вытяжку,  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$X = \frac{G}{V_0}, \quad (7)$$

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

$V_0$  – объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>,  $V_0 = 2,5$  дм<sup>3</sup>

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 в водных (воздушных) вытяжках  $\bar{X}$ , мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>), которое вычисляют по формуле

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (8)$$

где  $X_1, X_2$  – значения массовых концентраций винилацетата в каждой из двух проб параллельных измерений в водных (воздушных) вытяжках, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>).

Вычисление массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках в диапазоне измерений от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> выполняют с точностью до второго десятичного знака, с округлением окончательного результата измерений до первого знака, в воздушной вытяжке – выполняют в диапазоне измерений от 0,075 до 0,300 мг/м<sup>3</sup> с точностью до четвертого десятичного знака с округлением окончательного результата измерений до третьего знака.

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

Оценивание неопределенности измерений выполняется в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, [16], [17], [18]. Методика

оценивания неопределенности измерений представлена в приложении А и приложении Б настоящей методики измерений.

## 11 Форма представления результатов измерений

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

Результаты должны включать следующую информацию:

- наименование (шифр) пробы;
- дату проведения измерений;
- результаты измерений;
- фамилию персонала, выполняющего измерения.

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

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

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации винилацетата, мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывается по формуле (8);

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

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (9)$$

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

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

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

11.3 Результат измерения массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке представляют в форме:

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

где  $\bar{X}$  – результат измерений массовой концентрации винилацетата, мг/м<sup>3</sup>, рассчитывается по формуле (8);

$U$  – расширенная неопределенность, мг/м<sup>3</sup>, при коэффициенте охвата  $k = 2$  и вероятности охвата 0,95, рассчитывается по формуле (9)

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

**11.4** Если полученное среднее арифметическое значение массовых концентраций винилацетата в водных (воздушной) вытяжках  $\bar{X}$ , мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>), меньше нижней границы или больше верхней границы его диапазона измерения, то дают одностороннюю оценку массовой концентрации в виде

$$\bar{X} < (C_{min}), \quad (10)$$

$$\bar{X} > (C_{max}), \quad (11)$$

где  $(C_{min})$  – нижняя граница диапазона измерения массовой винилацетата в водных (воздушной) вытяжках, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>), (таблица 1);

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

## **12 Контроль точности результатов измерений**

Контроль точности получаемых результатов измерений осуществляют на основе:

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

### **12.1 Проверка приемлемости результатов измерений**

12.1.1 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости

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

Если относительное значение разности между результатами двух параллельных измерений не превышает предела повторяемости  $r$  (в соответствии с условием (12)), то все результаты параллельных измерений признаются приемлемыми

$$\frac{|X_2 - X_1| \cdot 100}{\bar{X}} \leq r, \quad (12)$$

где  $X_1, X_2$  – значения единичных результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

$\bar{X}$  – среднее арифметическое результатов двух измерений, полученных в условиях повторяемости, рассчитанное по (8), мг/дм<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>);

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

При выполнении условия (12) за окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух измерений.

При невыполнении условия (12) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

12.1.2 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности

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

Контроль результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, осуществляется с периодичностью, установленной в руководстве по качеству лаборатории, но не реже одного раза в год или при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (возникновении спорной ситуации между лабораториями, проведении инспекционного контроля).

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

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

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

$$\frac{|X_{2(ГО)} - X_{1(ГО)}| \cdot 100}{\bar{X}_{(ГО)}} \leq R_{I(ГО)}, \quad (13)$$

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

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

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

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

При невыполнении условия (13) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

### 12.1.3 Контроль правильности результатов измерений

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

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

Результат контроля правильности считается положительным, если выполняется следующее условие

$$\frac{|1 - \overline{Rec}|}{U(Rec)} \leq t(P, f), \quad (14)$$

где  $\overline{Rec}$  – средняя степень извлечения винилацетата из двух проб с добавкой, найденная по формулам (15) и (16), %;

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

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

Абсолютная стандартная неопределенность извлечения в воздушной вытяжке  $U(Rec) = 0,0738$ .

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

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

$$Rec_i = \frac{P_i - P_0}{\gamma}, \quad (15)$$

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

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

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

Используя значения степени извлечения из двух проб с добавкой  $Rec_i$ , устанавливают среднюю степень извлечения  $\overline{Rec}$  по формуле

$$\overline{Rec} = \frac{\sum_{i=2}^{n-2} Rec_i}{n} \quad (16)$$

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

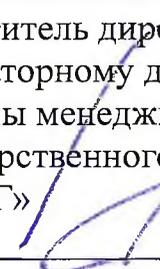
Разработчики:

Заведующий лабораторией  
хроматографических исследований  
Химик  
Ведущий химик  
Младший научный сотрудник

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

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора по  
лабораторному делу и развитию  
системы менеджмента качества  
государственного предприятия  
«НПЦГ»

 В.А. Шарамков

«14» ноя 2023 г.

## Приложение А (обязательное)

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

**А.1 Измерительная задача:** измерение массовой концентрации винилацетата в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> в водных вытяжках, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, (далее – образцов) методом газовой хроматографии.

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

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

### А.2 Математическая модель измерения

Модель измерения массовой концентрации винилацетата в водных вытяжках  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, с учетом оценки прецизионности и оценки смещения метода, имеет вид

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

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

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

$Rec$  – смещение (степень извлечения) метода в относительных единицах, значение оценки 1.

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

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

Величина	Единица величины	Определение или описание
Составляющие неопределенности, обусловленные повторяемостью результатов измерений и смещением		

### Продолжение таблицы А.1

Величина	Единица величины	Определение или описание
F	-	поправочный множитель, учитывающий разброс измеренных значений массовой концентрации
Составляющие неопределенности, обусловленные проведением измерений		
C	мг/дм <sup>3</sup>	массовая концентрация винилацетата, найденная по градуировочной характеристике

### А.3 Анализ входных величин

Расчет неопределенности измерений проводят в соответствии с СТБ ИСО 5725-6, ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, [16], [17], [18].

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

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

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

Входная величина, связанная с проведением измерений:

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

Анализ входной величины, источником которой является процедура проведения измерений, представлен в таблице А.2.

**Таблица А.2 – Анализ входной величины, связанной с проведением измерений**

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

Значение массовой концентрации винилацетата в растворе  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>, определяется по градуировочной характеристике, поэтому ее неопределенность обусловлена неопределенностью построения

градуировочного графика. К составляющим неопределенности, обусловленным построением градуировочного графика, можно отнести следующие:

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

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

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

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

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

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

Оценивание неопределенности приписанного значения массовых концентраций винилацетата в  $i$ -ом градуировочном растворе проводят по формуле

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

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

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

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

$w$  – содержание винилацетата в реактиве, %;

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

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

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

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

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

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

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

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

$u(V_{гр})$  – стандартная неопределенность вместимости мерной колбы, взятой для приготовления,  $i$ -ого градуировочного раствора  $см^3$ ;

$V_{гр}$  – объем  $i$ -ого градуировочного раствора,  $см^3$ ;

$u(V_3)$  – стандартная неопределенность объема раствора пробы, взятого для анализа,  $см^3$ ;

$V_3$  – объем раствора пробы, взятого для анализа,  $см^3$ ;

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

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

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

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

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

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

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

Суммарную относительную стандартную неопределенность градуировочной характеристики вычисляют по формуле

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

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

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

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

где  $\sigma_r$  – показатель повторяемости, %

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

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

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

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

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

где  $u(\overline{Rec})$  – стандартная неопределенность степени извлечения при  $P_o = 0$  вычисляют по формуле

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

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

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

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

$w$  – содержания винилацетата в реактиве, %

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Входная величина, связанная с пробоподготовкой:

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

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

Анализ входной величины, источником которой является процедура пробоподготовки, представлен в таблице А.3.

**Таблица А.3 – Анализ входной величины, источником которой является процедура пробоподготовки**

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

### А.4 Результаты наблюдений

В качестве образцов для исследования методики измерений используют:

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

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

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно [19].

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

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

где  $y$  – площадь пика, установленная хроматографом для массовой концентрации винилацетата в градуировочном растворе,  $\text{pA} \cdot \text{min}$ ;

$x$  – массовая концентрация винилацетата в градуировочном растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ;

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

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

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

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

$x_i$  – приписанное значение массовой концентрации винилацетата в  $i$ -том градуировочном растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$p$  – общее количество измерений.

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

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

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

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

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

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

Устанавливали среднюю степень извлечения по формулам

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

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

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

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

#### А.5 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

## А.6 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

## А.7 Бюджет неопределенности

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

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

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

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

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
Винилацетат	Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	A	$u_{Frep}$
	Смещение (извлечение)	A	$\frac{u(Rec)}{Rec}$
	Построение и использование градуировочной характеристики	A	$u_{gp}$
	Объем пробы, взятой для анализа, $V_3$ , см <sup>3</sup>	B	$\frac{u(V_3)}{V_3}$
	Стандарт винилацетата		$u_{st}$
	Суммарная стандартная неопределенность*		$u_c$
	Расширенная неопределенность ( $k = 2$ )		$U$

\*Суммарная стандартная неопределенность вычисляется по формуле

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

## А.8 Расширенная неопределенность

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

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

## А.9 Полный результат измерений

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

«Массовая концентрация винилацетата в водных вытяжках

\_\_\_\_\_, составила  $(\bar{X} \pm U)$  мг/дм<sup>3</sup>,  $k = 2$ ,  $P = 0,95$ »,

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

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} , \quad (\text{A.26})$$

где  $X_1, X_2$  – значения массовых концентраций винилацетата в каждой из двух проб параллельных измерений в водных вытяжках, мг/дм<sup>3</sup>;

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

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01 , \quad (\text{A.27})$$

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

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

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

## Приложение Б (обязательное)

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

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

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

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

### Б.2 Математическая модель измерения

Модель измерения массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, с учетом оценки прецизионности и оценки смещения метода, имеет вид

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

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

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

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

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

Перечень входных величин для оценки суммарной стандартной неопределенности при измерении массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке представлен в таблице Б.1.

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

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

### **Б.3 Анализ входных величин**

Расчет неопределенности измерений проводили в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, СТБ ИСО 5725-6, [16], [17], [18].

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

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

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

- 5) смещение метода измерений.

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

Входная величина, связанная с пробоотбором:

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

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

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

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

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

Входная величина, связанная с проведением измерений:

– масса винилацетата, найденная по градуировочной характеристике,  $G$ , мкг.

Анализ входной величины, источником которой является процедура проведения измерений, представлен в таблице Б.3.

**Таблица Б.3 – Анализ входной величины, связанной с проведением измерений**

Входная величина: масса винилацетата, 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.
---	--

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

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

– случайные колебания при измерении выходного сигнала.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Суммарную относительную стандартную неопределенность градуировочной характеристики вычисляют по формуле

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

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

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

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

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

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

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

где  $\overline{u(Rec)}$  – стандартная неопределенность степени извлечения при  $P_o = 0$  вычисляют по формуле

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

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

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

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

$w$  – содержание винилацетата в реактиве, %;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **Б.4 Результаты наблюдений**

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

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

– модельные пробы воздушных вытяжек для установления показателей прецизионности;

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

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

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно [19].

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

$$y = a + bx, \quad (\text{Б.12})$$

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

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

$a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются по формулам

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

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

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

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

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

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

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

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

При  $t_a > t_{\text{табл}}$

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

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

При  $t_a \leq t_{\text{табл}}$

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

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

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

– при  $t_a > t_{\text{табл}}$

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

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

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

– при  $t_a \leq t_{табл}$

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

где  $y_{испj}$  – расчетное значение площади пика для градуировочных растворов, используемых для построения градуировочного графика  $j$ -ого уровня, мВ·с.

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

По результатам внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости определяют относительное стандартное отклонение повторяемости  $\sigma_r$ , %, по формуле

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

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

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

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

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

$p$  – общее количество измерений.

По результатам внутрилабораторных исследований по оценке смещения метода определяют:

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

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

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

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

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

Устанавливают среднюю степень извлечения по формулам

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

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

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

где  $n$  – количество измеренных проб с добавкой.

### Б.5 Корреляция

Входные величины рассматривают как некоррелированные.

### Б.6 Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимают равными единице.

### Б.7 Бюджет неопределенности

Относительную суммарную стандартную неопределенность массовой концентрации винилацетата в воздушной вытяжке  $U_c$ , %, вычисляют по формуле

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

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

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
Винилацетат	Повторяемость результатов измерений массовой концентрации в пробе	A	$u_{Fr}$
	Отбор пробы	B	$u_n$
	Смещение (извлечение)	A	$\frac{u(Rec)}{Rec}$
	Построение и использование градуировочной характеристики	A	$u_{sp}$

**Продолжение таблицы Б.4**

Название вещества	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
	Стандарт винилацетата		$u_{st}$
	Суммарная стандартная неопределенность*		$u_c$
	Расширенная неопределенность ( $k = 2$ )		$U$

**Б.8 Расширенная неопределенность**

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

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

**Б.9 Полный результат измерений**

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

«Массовая концентрация винилацетата в воздушной вытяжке

\_\_\_\_\_, составила ( $\bar{X} \pm U$ ) мг/дм<sup>3</sup>,  $k = 2$ ,  $P = 0,95$ »,

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

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (\text{Б.27})$$

где  $X_1, X_2$  – значения массовых концентраций винилацетата в каждой из двух проб параллельных измерений в воздушных вытяжках, 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

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (\text{Б.28})$$

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

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

Значения массовой концентрации винилацетата и расширенной неопределенности указывают с округлением до трех знаков.

## 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 ванилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе ванилацетата, в водных и воздушной средах» Методика измерений методом газовой хроматографии / разработ.: Т. П. Крымская [и др.]; Научно-практический центр гигиены. – Минск, 2023. – 72 с.

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

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

[7] Гигиенический норматив «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны»: утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 92 от 11.10.2017.

[8] 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.

[9] Гигиенический норматив «Микроклиматические показатели безопасности и безвредности на рабочих местах», утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021.

[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] 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.

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

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

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

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

[16] 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.

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

[18] 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.

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