МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора Бел ГИМ по науке	Директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены»
_____ Коломиец	_____ С.И. Сычик
«__» _____ 2016 г.	«14» 01 2016 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ АГИДОЛА-2, КАПТАКСА, АЛЬТАКСА, ЦИМАТА, ЭТИЛЦИМАТА, ДИФЕНИЛГУАНИДИНА, ТИУРАМА Д И ТИУРАМА Е В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ МАТЕРИАЛОВ

Методика выполнения измерений методом жидкостной хроматографии

МВИ.МН 5562-2016

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора
по научной работе Республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены»

_____ Л. М. Шевчук

«14» 01 2016 г.

Минск 2016

gost.e-ecolog.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Область применения	3
Точность измерений	4
Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы, материалы	5
Метод измерения	7
Требования безопасности	7
Требования к квалификации оператора	7
Условия выполнения измерений	7
Подготовка к выполнению измерений	8
Установление градуировочной характеристики	10
Подготовка проб к анализу	12
Проведение анализа	12
Результаты анализа	13
Оформление результатов испытаний	13
Проверка приемлемости результатов измерений	14
Проверка стабильности результатов измерений	15
Приложение А. Пример расчета неопределенности измерений	18

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

1 Область применения

Методика предназначена для идентификации и количественного определения концентрации тиурама Д, тиурама Е, дифенилгуанидина, агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата в водных вытяжках из материалов, предназначенных для использования детьми и подростками, изготовления медицинских изделий и контакта с пищевыми продуктами (мг/дм^3).

Настоящая методика может быть использована органами и учреждениями, осуществляющими государственный санитарный надзор, научно-исследовательскими и другими заинтересованными организациями.

Тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид) $C_6H_{12}N_2S_4$ – белый порошок с серым оттенком, молекулярная масса 240,44, температура плавления 145-155°С. Растворим в бензоле, хлороформе, ацетоне, плохо растворим в этиловом спирте, воде, бензине [1,2].

Тиурам Е (тетраэтилтиурамдисульфид) $C_{10}H_{20}N_2S_4$ – белые или желтоватые кристаллы, молекулярная масса 296,52, температура плавления 173°С. Растворим в бензоле, толуоле, ацетоне, растворимость в воде 0,2 мг/100 мл (38°С) [1,2].

Дифенилгуанидин (N,N′- дифенилгуанидин) $C_{13}H_{13}N_3$ – белый порошок без запаха, молекулярная масса 211,27, температура плавления 147°С. Растворим в спирте, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде; растворимость в воде – 0,08% [1,3].

Агидол-2 (2,2-метилен-бис (4-метил-6-третбутилфенол)) $C_{23}H_{32}O_4$ – белый аморфный порошок, молекулярная масса 220,36, температура плавления 125-133°С. Легко растворяется в этиловом спирте, ацетоне, этилацетате, четыреххлористом углероде и бензоле, труднорастворим в бензине, практически нерастворим в воде [1].

Каптакс (2-меркаптобензтиазол) $C_7H_5NS_2$ – порошок от светло-желтого до желтого цвета, молекулярная масса 167,25, температура плавления 180,2-181,7°С. Растворим в диэтиловом эфире, в ледяной уксусной кислоте, спирте, в водных растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов, плохо растворим в воде [1,4]

Альтакс (дибензотиазолдисульфид) $C_{14}H_8N_2S_4$ – порошок от белого до светло-желтого цвета, молекулярная масса 332,50, температура плавления 167°С. Растворяется в бензоле, хлороформе, толуоле, тетрахлориде углерода. Слаборастворим в воде и этиловом спирте [1,5].

Цимат (диметилдитиокарбамат цинка) $[C_3H_6NS_2]_2Zn$ – порошок от светло-розового до серого цвета, молекулярная масса 305,79, температура плавления 248-250°С. Хорошо растворим в бензоле, толуоле, сероуглероде, хлороформе, разбавленных щелочах, не растворим в лигроине [1,6].

Этилцимат (диэтилдитиокарбамат цинка) $[C_5H_{10}NS_2]_2Zn$ – порошок белого цвета, молекулярная масса 361,89, температура плавления 173-174°С. Растворим в бензоле, сероуглероде, хлороформе, практически не растворим в бензине, этиловом спирте, воде [1].

Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Минимальные допустимые количества миграции (ДКМ) в водные вытяжки для тиурама Д – 0,03 мг/дм^3, для тиурама Е – 0,5 мг/дм^3, для агидола-2 – 2,0 мг/дм^3, для дифенилгуанидина – 0,5 мг/дм^3, для альтакса – 0,4 мг/дм^3, для каптакса – 0,15 мг/дм^3, для цимата – 0,05 мг/дм^3, для этилцимата – 0,5 мг/дм^3.

Исходя из приведенных ДКМ диапазон определяемых концентраций для каждого ускорителя вулканизации:

- для тиурама Д – 0,015-0,06 мг/дм^3;
- для тиурама Е – 0,25-1,0 мг/дм^3;
- для дифенилгуанидина – 0,25- 1,0 мг/дм^3;
- для агидола-2 – 1,0-4,0 мг/дм^3;
- для альтакса – 0,2-0,6 мг/дм^3;
- для каптакса – 0,075-0,3 мг/дм^3;
- для цимата – 0,025-0,1 мг/дм^3;
- для этилцимата – 0,25-1,0 мг/дм^3.

Нижний предел измерения методики составляет:

- для тиурама Д – 0,015 мг/дм^3;
- для тиурама Е – 0,25 мг/дм^3;
- для дифенилгуанидина – 0,25 мг/дм^3;
- для агидола-2 – 1,0 мг/дм^3;
- для альтакса – 0,2 мг/дм^3;
- для каптакса – 0,075 мг/дм^3;
- для цимата – 0,025 мг/дм^3;
- для этилцимата – 0,25 мг/дм^3.

2 Точность измерений

Настоящая методика обеспечивает определение концентраций агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата, дифенилгуанидина, тиурама Д и тиурама Е в водных вытяжках в вышеуказанном диапазоне измерений с показателями прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности), представленными в таблице 1.

Таблица 1 – Относительные значения показателей повторяемости, промежуточной прецизионности, пределов повторяемости и промежуточной прецизионности для исследования водных растворов ускорителей вулканизации

Диапазон измерений в водной вытяжке, мг/дм^3	Показатель повторяемости σ_r,%	Показатель промежуточной прецизионности σ_R,%	Предел повторяемости r,%	Предел промежуточной прецизионности R,%
Тиурам Д				
0,015 – 0,060	2,39	2,52	6,69	7,06
Тиурам Е				
0,25 – 1,00	1,09	1,12	3,05	3,13
Агидол-2				
1,0 – 4,0	4,7	8,9	13,1	24,9

Белорусский государственный институт метрологии" Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Продолжение таблицы 1

Дифенилгуанидин				
0,25 – 1,00	2,17	2,92	6,08	8,18
Каптакс				
0,075 – 0,3	1,73	2,35	4,85	6,59
Альтакс				
0,20 – 0,60	3,69	10,06	10,33	28,16
Цимат				
0,025 – 0,10	3,14	10,59	8,79	29,64
Этилцимат				
0,25 – 1,0	4,20	8,94	11,75	25,04

Относительные расширенные неопределенности при доверительной вероятности P=0,95 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Относительные расширенные неопределенности для водных растворов агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата, дифенилгуанидина, тиурама Д и тиурама Е

Название вещества	Расширенная неопределенность U, %
тиурам Д	13,914
тиурам Е	6,29
агидол-2	13,95
дифенилгуанидин	12,46
каптакс	10,460
альтакс	26,80
цимат	19,376
этилцимат	22,49

3 Средства измерения, реактивы

3.1 Средства измерения, вспомогательные устройства и оборудование

Высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором (с погрешностью ОСКО выходного сигнала по площадям пиков < 1%)	фирма «Agilent Technologies»
Весы лабораторные электронные Adventurer AR2140 с пределами допускаемой погрешности не более ± 0,001 г и дискретностью 0,0001 г.	фирма «Ohaus»

3.2 Реактивы и материалы

Ацетонитрил для ВЭЖХ, ≥ 99,9 %	фирма «Panreac»
Хлористый метилен для ВЭЖХ	фирма «Sigma-Aldrich»
Тиурам Д, содержание основного вещества ≥98%	фирма «Fluka»

Всероссийский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Тиурам Е, содержание основного вещества ≥98%	фирма «Fluka»
Агидол-2, содержание основного вещества ≥99%	фирма «Sigma-Aldrich»
Дифенилгуанидин, содержание основного вещества ≥98,5%	фирма «Fluka»
Каптакс, содержание основного вещества ≥95%	фирма «Fluka»
Цимат, содержание основного вещества ≥ 98,1%	фирма «Fluka»
Этилцимат, содержание основного вещества ≥97%	фирма «Fluka»
Альтакс, содержание основного вещества ≥99%	фирма «Sigma-Aldrich»
Мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы с размером пор 0,45 мкм и диаметром 47 мм	фирма «Agilent Technologies»
Вода деионизованная	ТУ BY 100386629.149-2010

3.3 Вспомогательные устройства и оборудование

Хроматографическая колонка Hypersil ODS-C18 4,0×250 мм; зернением 5 мкм	фирма «Agilent Technologies»
Хроматографическая колонка Hypersil BDS-C18 4,6×150 мм; зернением 5 мкм	фирма «Agilent Technologies»
Ротационный испаритель с вакуумным контролером	фирма IKA
Круглодонные испарительные колбы Кн-1-50-14/23 ТС	ГОСТ 25336-82
Виалы объемом 2 мл под винтовую крышку с септой PTFE	фирма «Agilent Technologies»
Термогигрометр ИВА-6Н с абсолютной погрешностью измерения относительной влажности не более ± 3% и абсолютной погрешностью измерения температуры не более ± 0,3°С	ГОСТ Р 52931-2008
Барометр-анероид БАММ-1, пределы основной допускаемой погрешности ± 0,2 кПа.	ТУ 2504-1797-75
Пипетки 1-2-2-1, 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2	ГОСТ 1770-74
Воронка делительная 250см^3	ГОСТ 25336-82
Воронки конусные, диаметром 30-37 мм	ГОСТ 23932-90
Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9ХС	ГОСТ 25336-82

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Могут быть использованы другие средства измерений и вспомогательные устройства, по точности, не уступающие рекомендованным в методике.

4 Метод измерения

Метод определения основан на экстракции агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата, дифенилгуанидина, тиурама Д и тиурама Е из водных вытяжек из материалов, предназначенных для использования детьми и подростками, изготовления медицинских изделий и контакта с пищевыми продуктами дихлорметаном, концентрировании экстракта путем полного удаления растворителя, растворении сухого остатка в 1 $см^3$ ацетонитрила и количественном анализе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием на двух хроматографических колонках: Hypersil BDS-C18 и Hypersil ODS-C18.

5 Требования безопасности

При выполнении работ персонал должен знать и строго соблюдать на рабочем месте требования:

- электробезопасности [7],
- пожарной безопасности [8],
- техники безопасности при работе в химической лаборатории [9],
- техники безопасности, изложенные в эксплуатационных документах на средства измерений и оборудование, применяемые при проведении измерений.

Помещение, в котором проводится определение ускорителей вулканизации, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды. Работу с растворителями следует проводить в вытяжном шкафу с использованием индивидуальных средств защиты (очки, перчатки).

6 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, прошедшие подготовку для работы на жидкостном хроматографе с диодноматричным детектором, изучившие требования безопасности и настоящую методику.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории [10] должны быть соблюдены следующие условиях:

- температура воздуха при работе (20 ± 2) ^{o}C;
- атмосферное давление (84,0 – 106,7) кПа (630 – [illegible] мм ртутного столба);

Отдел научно-технической информации и нормативной документации
Белорусский государственный институт метрологии

- относительная влажность воздуха (60 ± 15) % при температуре 20 °С;
- напряжение питающей сети 230 В ± 10 %;
- частота тока (50 ± 0,5) Гц.

Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводятся в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящим проектом методики.

8 Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной аппаратуры, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб к анализу.

8.1 Подготовка измерительной аппаратуры

Включают жидкостной хроматограф согласно инструкции по эксплуатации. Устанавливают рабочие режимы для колонки и детектора. Проводят стабилизацию работы хроматографа на рабочих режимах в течение 40 – 60 мин.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Основные стандартные растворы для агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата, дифенилгуанидина, тиурама Д и тиурама Е с концентрацией 1000 мкг/см^3

Взвешивают по 0,1 г агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата, дифенилгуанидина, тиурама Д и тиурама Е с точностью ± 0,0001 г и растворяют в 20 см^3 ацетонитрила в мерных колбах объемом 100 см^3 до полного растворения и доводят до метки растворителем. Срок хранения – не более 6 месяцев в холодильнике.

8.2.2 Рабочие градуировочные растворы тиурама Д, каптакса, цимата с концентрацией 100 мкг/см^3

5,0 см^3 основного градуировочного раствора тиурама Д, каптакса, цимата пипеткой объемом 5 см^3 вносят в мерную колбу объемом 50 см^3, доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Срок хранения – не более месяца в холодильнике.

8.2.3 Приготовление градуировочных растворов

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 (для агидола-2 – 25 см^3) наливают определенные количества рабочих градуировочных растворов для тиурама Д, каптакса и цимата концентрацией 100 мкг/см^3, и основных стандартных растворов тиурама Е, дифенилгуанидина, агидола-2, альтакса и этилцимата концентрацией 1000 мкг/см^3 и доводят раствор до метки ацетонитрилом.

Массовые концентрации ускорителей вулканизации, полученных в градуировочных растворах, а также необходимые объемы рабочего и

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

основного стандартных растворов, которые требуются для их получения, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Схема приготовления градуировочных растворов для построения градуировочных графиков

Тиурам Д					
Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем рабочего градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 100 мкг/$см^3$	0,75	1,0	1,5	2,5	3,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	49,25	49,0	48,5	47,5	47,0
Концентрация, мкг/$см^3$	1,5	2,0	3,0	5,0	6,0
Тиурам Е					
Объем градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 1000 мкг/$см^3$	1,25	2,0	2,5	4,0	5,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	48,75	48	47,5	46,0	45,0
Концентрация, мкг/$см^3$	25	40	50	80	100
Агидол-2					
Объем градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 1000 мкг/$см^3$	2,5	3,75	5,0	7,5	10,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	22,5	21,25	20,0	17,5	15,0
Концентрация, мкг/$см^3$	100	150	200	300	400
Дифенилгуанидин					
Объем градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 1000 мкг/$см^3$	1,25	2,0	2,5	4,0	5,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	48,75	48	47,5	46,0	45,0
Концентрация, мкг/$см^3$	25	40	50	80	100
Каптакс					
Объем рабочего градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 100 мкг/$см^3$	3,75	5,0	7,5	10,0	15,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	46,25	45,0	42,5	40,0	35,0
Концентрация, мкг/$см^3$	7,5	10	15	20	30
Альтакс					
Объем градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 1000 мкг/$см^3$	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	49,0	48,5	48,0	47,5	46,0
Концентрация, мкг/$см^3$	20	30	40	50	60

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Продолжение таблицы 3

Цимат					
Объем рабочего градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 100 мкг/$см^3$	1,25	2,0	2,5	4,0	5,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	48,75	48	47,5	46,0	45,0
Концентрация, мкг/$см^3$	2,5	4,0	5,0	8,0	10,0
Этилцимат					
Объем градуировочного раствора ($см^3$) концентрации 1000 мкг/$см^3$	1,25	2,0	2,5	4,0	5,0
Объем раствора разбавления (ацетонитрил), $см^3$	48,75	48	47,5	46,0	45,0
Концентрация, мкг/$см^3$	25	40	50	80	100

9 Установление градуировочной характеристики

Полученные градуировочные растворы анализируют на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity, оснащенном диодноматричным детектором, начиная с самой низкой концентрации. Хроматографирование при анализе каждого градуировочного раствора проводят дважды (k=2). При этом должны соблюдаться нижеследующие условия хроматографирования.

9.1 Условия хроматографирования

Колонка Hypersil ODS-C18 (4,0×250 мм), зернение 5 мкм

Состав подвижной фазы — Ацетонитрил: деионизованная вода

градиентный режим элюирования по программе:

Время анализа, мин	Элюент А (ацетонитрил), %	Элюент В (деионизованная вода),%	Скорость элюирования, мл/мин
0,00	70	30	0,8
10,00	90	10	0,8
16,50	70	30	0,8

Объем вводимой пробы — 20 мкл

Температура колонки — 20°С

Длина волны — 254 нм для ДФГ, 320 нм для каптакса, 227 нм для альтакса, 280 нм для агидола-2

Ширина щели — 4 нм

Время анализа — 16,5 мин

Время выхода — 3,2 ±0,3 мин для ДФГ, 2,8 ±0,3 для каптакса, 11,0 ±0,3 для альтакса, 12,4±0,3 мин для агидола-2

Колонка Hypersil BDS-C18 (4,6×150 мм), зернение 5 мкм

Состав подвижной фазы — ацетонитрил: деионизованная вода в соотношении 80:20, изократический режим

Скорость подачи подвижной фазы — 0,6 $см^3$/мин

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Объем вводимой пробы	20 мкл
Температура колонки	20°С
Длина волны	216 нм для тиурама Д и тиурама Е, 254 нм для цимата и этилцимата
Ширина щели	4 нм
Время анализа	9 мин
Время выхода	3,5 ±0,3 мин для тиурама Д, 5,4±0,3 мин для тиурама Е, 4,4 ±0,3 для цимата, 8,4±0,3 для этилцимата

9.2 Построение градуировочного графика

При построении градуировочного графика на оси абсцисс откладывают концентрацию вещества в растворе, по оси ординат – соответствующее среднее значение площади пиков, найденное из параллельных результатов измерений.

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают коэффициенты регрессии a и b прямой:

$$y = bx + a, \qquad (1)$$

где y – площадь пика каждого ускорителя вулканизации;

x – концентрация каждого ускорителя вулканизации в градуировочном растворе;

a и b – коэффициенты регрессии.

9.3 Контроль стабильности градуировочного графика

Контроль градуировочного графика осуществляется каждый раз перед началом измерений.

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если при измерении контрольного раствора с заданной концентрацией относительное расхождение между значением концентрации, найденным по градуировочной зависимости, $C_{изм}$, и значением концентрации, приписанным контрольному раствору, $C_к$, не превысит норматива стабильности:

$$\frac{|C_{изм} - C_к|}{C_к} 100\% \le K. \qquad (2)$$

В противном случае необходимо провести построение нового градуировочного графика.

Значения нормативов контроля градуировочных растворов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Нормативы контроля градуировочных графиков

Наименование вещества	Норматив стабильности, %	Концентрация контрольного раствора, мкг/см³
агидол-2	3,63	400,0
	2,11	3200,0

Всероссийский научно-технический институт информации и нормативной документации

Продолжение таблицы 4

каптакс	3,71	10,00
	2,13	20,00
альтакс	9,74	30,00
	6,57	50,00
цимат	2,18	4,00
	1,29	8,00
этилцимат	8,21	40,00
	3,18	80,00
дифенилгуанидин	5,27	40,00
	3,11	80,00
тиурам Д	1,57	2,00
	0,77	5,00
тиурам Е	2,02	40,00
	1,19	80,00

10 Подготовка проб к анализу

Приготовление вытяжек из образцов проводится при определенной экспозиции, температурном режиме и с учетом площади поверхности образца. У исследуемых образцов измеряют площадь образца, рассчитывают необходимый объем дистиллированной воды для настаивания образца с учетом соотношения площади поверхности изделия ($см^2$) к объему дистиллированной воды ($см^3$).

Пробоподготовку для определения ускорителей вулканизации в изделиях медицинского назначения проводят по Инструкции 1.1.10-12-41-2006 [11], по Методическим указаниям по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения [1], для материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами по инструкции 4.1.10-15-92-2005 [12]; для проведения исследований производственной и специальной одежды по МУ 11-11-15 РБ 2002 [13], в игрушках по СанПиН 2.4.7.14-34-2003 [14].

Количество параллельных исследований для одного образца должно быть не менее двух.

11 Проведение анализа

Пробу приготовленной водной вытяжки объемом 100 $см^3$ экстрагируют по 3 мин в делительной воронке дважды, используя 20 $см^3$ дихлорметана на каждую экстракцию. Объединенные экстракты собирают в грушевидную колбу для отгонки растворителя, затем полностью удаляют его на ротационном испарителе, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity не менее 2-х раз. По градуировочному графику находят содержание анализируемых веществ в пробе.

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Для получения конечного результата проводят два параллельных определения.

12 Результаты анализа

Концентрацию агидола-2, каптакса, альтакса, цимата, этилцимата, дифенилгуанидина, тиурама Д и тиурама Е в водной вытяжке (мкг/см^3, мг/дм^3) определяют по следующей формуле:

$$X = \frac{V \cdot C}{V_1 \cdot \mathrm{Re}\, c}, \qquad (3)$$

где C – концентрация ускорителя вулканизации в водной вытяжке анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V – объем разведения сухого остатка, 1,0 см^3;

V_1 – объем вытяжки, взятой для анализа, 100 см^3;

Rec – степень извлечения в относительных единицах.

Результат анализа представляют в следующем виде:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (4)$$

где X_1 – результат первого параллельного определения;

X_2 – результат второго параллельного определения.

Гарантированный результат измерений, выдаваемый лабораторией, может быть представлен в виде:

$$(\overline{X} \pm U(X)),\ \text{мг/дм}^3, \qquad (5)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое из результатов измерений 2-х параллельных проб, полученное в соответствии с п.11 и рассчитанное по формуле (4);

U(X) – абсолютное значение максимальной расширенной неопределенности, которое рассчитывается по формуле:

$$\mathrm{U(X)} = \mathrm{U} \times 0{,}01 \times \overline{X}, \qquad (6)$$

где U – относительное значение максимальной расширенной неопределенности (таблица 2).

Результаты анализа вычисляют с точностью до третьего десятичного знака для тиурама Д, каптакса и цимата, с точностью до второго десятичного знака для тиурама Е, дифенилгуанидина, альтакса и этилцимата, с точностью до первого десятичного знака для агидола-2.

13 Оформление результатов испытаний

Результаты измерений оформляют по форме, установленной действующей в лаборатории системой регистрации данных.

Результаты должны включать следующую информацию:

– наименование (шифр) пробы;

– дату проведения измерений;

– результаты измерений, включая все необходимые данные т промежуточные расчеты, результаты параллельных измерений, окончательный результат;

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

– фамилию оператора.

14 Проверка приемлемости результатов измерений

14.1 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений осуществляют согласно п. 5.2.2.1 [15].

Два результата испытаний должны быть получены в условиях повторяемости.

Рассчитывают абсолютное расхождение между результатами единичных наблюдений $|X_1 - X_2|$, значение которого сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости $r_{абс}$. Абсолютное значение предела повторяемости $r_{абс}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$r_{абс} = 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{X}, \qquad (8)$$

где 0,01 – коэффициент пересчета из процентов;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов единичных наблюдений, мг/дм^3;

r – относительное значение предела повторяемости, %, указанное в таблице 1.

Если для значения абсолютного расхождения между двумя результатами единичных наблюдений выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \langle r_{абс}, \qquad (9)$$

то оба результата считают приемлемыми и в качестве результата измерений указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (4).

Если абсолютное значение разности превышает значение $r_{абс}$, то следует получить еще два результата. Если размах четырех результатов испытаний равен или меньше критического размаха (формула 10), то среднее арифметическое четырех результатов (формула 12) должно указываться как конечный заявляемый результат.

$$|X_{max} - X_{min}| \leq CR_{0,95}, \qquad (10)$$

$$CR_{0,95} = 3{,}6 \times \sigma_r \qquad (11)$$

$$\sigma_r = 0{,}01 \cdot \sigma_{r\%} \cdot \overline{X}$$

Значения $\sigma_{r\%}$ представлены в таблице 1.

$$\overline{X}_{ок} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4}. \qquad (12)$$

Если данное условие не выполняется, то следует отказаться от полученных данных, выяснить и устранить причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Отдел научно-технической информации и нормативной документации

14.2 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

Контроль внутрилабораторной воспроизводимости обязателен после ремонта оборудования или существенных изменений условий выполнения измерений.

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, осуществляют согласно [15].

После проверки полученных результатов параллельных определений по критерию повторяемости по п.14.1 рассчитывают среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ двух результатов измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ соответственно, мг/дм^3:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}, \qquad (13)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ – средние значения, рассчитанные на основании двух параллельных измерений, вычисленные по формуле (4) в условиях промежуточной прецизионности.

Рассчитывают абсолютную разность результатов $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, и сравнивают с абсолютным значением предела промежуточной прецизионности $CR_{абс}$.

$$CR_{абс} = 0{,}01 \cdot CR_{0,95} \cdot \overline{\overline{X}}, \qquad (14)$$

где 0,01 – коэффициент для пересчета процентов;

$$CR_{0,95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \qquad (15)$$

где r и R – относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности, указанные в таблице 1.

Если для значения абсолютного расхождения между результатами выполняется условие

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| < CR_{абс}, \qquad (16)$$

то оба конечных результата, полученные в условиях промежуточной прецизионности, считаются приемлемыми и среднее значение $\overline{\overline{X}}$, рассчитанное по формуле (13), может быть использовано в качестве заявляемого результата.

При превышении R_K значения R контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

15 Проверка стабильности результатов измерений

Стабильность результатов измерений проверяется с использованием контрольной карты Шухарта в соответствии с [16] п.6.2.2.

При построении контрольной карты используют один из градуировочных растворов для каждого ускорителя вулканизации. Содержание ускорителя вулканизации в градуировочном растворе должно соответствовать диапазону измерений. Градуировочные растворы должны храниться в условиях, обеспечивающих стабильность концентраций ускорителей вулканизации во времени.

Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Рассчитывают:

- центральную линию: $d_2 \times \sigma_r$,

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

- границы регулирования: $UCL = D_2 \times \sigma_r$,

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

- предупреждающие границы: $UCL = D_2(2) \times \sigma_r$,

где $D_2(2) = 2{,}834$ (коэффициент для расчета предупреждающих границ для n=2);

σ_r – стандартное отклонение повторяемости, % (таблица 1).

Оценку стандартного отклонения повторяемости σ_r за отчетный период (20 – 30 измерений) получают по формуле:

$$\sigma_r = \left(\frac{\sum_{1}^{L} w_i}{L} \right) / d_2 = \bar{w} / d_2 , \qquad (17)$$

где $w_i = \frac{|X_{1i} - X_{2i}|}{X_{cpi}} \times 100\%$ – размах;

X_{1i} и X_{2i} – результаты первого и второго определения для i-ой пары, мг/дм^3;

X_{cpi} – среднее значение результатов первого и второго определений для i-ой пары, мкг/кг

L – количество пар проведенных измерений за отчетный период (20-30 измерений).

Полученные значения заносят в лист данных контрольной карты:

Дата проведения анализа	Наблюдаемые значения			Размах w, %	Описание
	X_1	X_2	$X_{ср}$		
				Сумма	
				Среднее значение	$\bar{w}/d_2$

Графически по оси X откладывают дату проведения анализа, по оси Y – размах w. Также отмечают центральную линию и линии предупреждающей и регулирующей границ.

Интерпретацию результатов проводят в соответствии с требованиями [16] п.6.

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации

Методика разработана лабораторией хроматографических исследований Республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены» Министерства здравоохранения Республики Беларусь.

Разработчики:

Заведующий лабораторией
хроматографических исследований — Л.С. Ивашкевич

Младший научный сотрудник лаборатории
хроматографических исследований — Н. Ф. Залуцкая

Научный сотрудник лаборатории
хроматографических исследований — Г. А. Харникова

gost.e-ecolog.ru

Белорусский государственный институт метрологии
Отдел научно-технической информации и нормативной документации