|  |
| --- |
| **МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ** |
| **ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИСТИРОЛА И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА**  **Определение бутадиена в воздушных и водных средах** |

**Дата введения\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**1 Область применения**

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы определения бутадиена в воздушных и водных средах, также предназначается для определения уровня миграции бутадиена – 1,3, мигрирующего из изделий из полистирола и сополимеров стирола в контактирующие с ними среды (водные, воздушные), и устанавливает газовый хромато-масс-спектрометрический метод измерений массовой концентрации бутадиена–1,3 в диапазонах измерений:

- от 0,0002 до 0,1000 мг/дм3 в водных средах;

- от 0,02 до 1,000 мг/м3 в воздушных средах.

1.2 Требования настоящего стандарта распространяется на изделия полистирола и его сополимеров, включающие упаковку, упаковочные средства и материалы по [1] на продукцию для детей и подростков по [2] в части безопасности изделий для ухода за детьми, товаров детского ассортимента гигиенической безопасности согласно [3] (далее – исследуемое изделие).

1.3 Область применения МВИ в пределах Республики Казахстан.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

СТ РК 2228-2012 Устройства пробоотборные. Технические условия.

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 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 4517-2016 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

ГОСТ 18321-73 Статистический контроль качества. Методы случайного отбора выборок штучной продукции.

ГОСТ 20289-74 Реактивы. Диметилформамид. Технические условия.

ГОСТ 22648-77 Пластмассы. Метод определения гигиенических показателей.

ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.

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

ГОСТ Р 51945-2002 Аспиратоы. Общие технические условия.

ГОСТ Р 55066-2012 Бутадиен-1,3. Технические условия.

Примечание – При использовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на территории государства по соответствующему указателю стандартов и классификаторов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (измененным), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Метрологические характеристики МВИ

Методика обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации бутадиена – 1,3 в водных и воздушных средах с вероятностью P=0,95 с метрологическими характеристиками, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристика МВИ

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой концентрации бутадиена – 1,3 | Предел | | Показатели точности  измерении с Р=0,95 | |
| Повторяемости, rn=2 | Воспроизводимости, R | Погрешность, ᵟ | Расширенная неопределенность Uk=2 |
| в водных средах, мг/дм3 | | | | |
| От 0,0002 до 0,1000 включ. | 3 | 5 | 5 | 5 |
| в воздушных средах, мг/м3 | | | | |
| От 0,002 до 1,000 включ. | 9 | 11 | 9 | 9 |

4 Метод измерения

Метод измерения массовой концентрации бутадиена-1,3 основан на предварительном концентрировании бутадиена-1,3 из водных и воздушных сред, контактировавших с образцами исследуемого изделия, на сорбционную трубку с последующей термодесорбцией и газовой хроматографией/масс-спектрометрией в режиме мониторинга выбранных ионов m/z 54 (основной ион) и 53 (дополнительный ион).

Связь величины площади хроматографического пика с массовой концентрацией бутадиена-1,3 устанавливают с помощью градуировочной характеристики.

**5 Средства измерений, материалы и реактивы**

**5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства**

Газовый хроматограф Agilent 7890A или аналогичного типа, оснащенный масс-спектрометрическим детектором, устройством для ввода с программируемых испарением, дополнительным устройством для термической десорбции сорбционных трубок, программным обеспечением для регистрации и обработки данных.

Виалы номинальной вместимостью 2; 5 см3 с винтовой крышкой и септой из политетрафторэтилена.

Колонка капиллярная хроматографическая DB-VRX, 30 м × 0,25 мм × 1,4 мкм, со стационарной фазой средней полярности, обеспечивающая эффективное определение бутадиена-1,3 и симметричность пика аналита не более 1,5 и ширину не более 40 с (далее - колонка).

Микрошприцы номинальной вместимости 10; 100 мм3.

Пипет-дозаторы переменного объема от 100 до 1000 мм3.

Пипетки номинальной вместимости от 10 см3 по ГОСТ 29227.

Стандартный образец (СО) раствора бутадиена-1,3 или аттестованные растворы (АР) по приложению (А).

Система пробоотборная для извлечения бутадиена-1,3 из водных сред (рисунок 1).

Система пробоотборная для извлечения бутадиена-1,3 из воздушных сред (рисунок 2).

Стеклянные герметично закрывающиеся емкости.

Устройство прабоотборное, обеспечивающее регулируемый интервал скоростей от 20 до 500 см3/мин по СТ РК 2228, ГОСТ Р 51945 или аналогичное.

Шкаф сушильный лабораторный.

5.2 Реактивы, материалы

N, N – диметилформамид по ГОСТ 20289, х.ч (ДМФМ).

Гелий газообразный чистотой не менее 99,995 %.

Вода, дистиллированная по ГОСТ 6709.

Изопропанол, х.ч.

Азот сжижженный по ГОСТ 9293.

Примечание – Допускается применение других типов средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов, обеспечивающих показатели качества измерений, нормируемые по настоящей МВИ.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений соблюдают следующие общие требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.005 со сжатыми и сжижженными газами согласно действующих правил безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009 и быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.2 При эксплуатации хроматографа соблюдают указания эксплуатационной документации, представленные производителем прибора.

6.3 Обучение персонала по технике безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

6.4 По степени воздействия на организм человека бутадиен-1,3 (дивинил, бутадиен-1,3) относится к 4-му классу опасности ГОСТ 12.1.007. Предельно допустимые концентрации (ПДК) бутадиен-1,3 в водах хозяйственно-бытового назначения – 0,05 мг/дм3; атмосферном воздухе населенных мест максимально разовая – 3 мг/м3, среднесуточная – 1 мг/м3; в воздухе рабочей зоны – 100 мг/м3; класс опасности – IV. При взаимодействии с объектами внешней среды бутадиен-1,3 вторичных опасных продуктов не образует.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, квалификация которых обеспечивает высокий уровень выполнения всех операций и правил, предусмотренных настоящей МВИ, прошедших соответствующие обучение и/или инструктаж(и) в соответствии с правилами, установленными в лаборатории.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия: температура окружающего воздуха (20 ± 5 °); атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (630 до 800 мм рт.ст); относительная влажность воздуха от 40 % до 75 %; напряжение питающей сети (220 ± 10) В; частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц; освещенность не менее 300 лк.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Подготовка и обращение с реактивами

При обращении с реактивами соблюдают общие требования по ГОСТ 4517, ГОСТ 27025.

9.2 Подготовка колонки

Колонку подготавливают к измерению в соответствии с указаниями эксплуатационной документации (кондиционируют) в токе газа-носителя, выводят хроматограф на рабочий режим и т.д.). При отсутствии шумовых сигналов колонка готова к работе.

9.3 Подготовка хроматографа

9.3.1 Хроматограф подготавливают к измерению в соответствии с указаниями эксплуатационной документации на применяемый прибор.

9.3.2 Порядок хроматографа Agilent 7890A.

9.3.2.1 Устанавливают колонку, подключают хроматограф и все его узлы:

- устанавливают лайнер, заполненный сорбентом;

- подключают устройство для термической десорбции;

- проверяют устройство для ввода проб на утечки. Как правило, переводят устройство для ввода проб в режим «без деления» потока и проверяют общий поток через него, который не должен превышать сумму скорости потока через колонку и скорости продувки прокладки газом- носителем (если имеется) более чем на 30 %;

- проверяют вакуумную систему масс-спектрометрического детектора (по ионам m/z 28, 32 и 18). При необходимости устраняют утечку подтяжкой всех соединений, через которые она возможна;

- устанавливают в устройстве для ввода проб скорость потока газа-носителя 50 см3/мин при делении потока 50:1, нагревают термостат колонок хроматографа до температуры 240 °С, вводят 1 мм3 в автосамплер.

9.3.2.2 Задают параметры хроматографирования и детектирования:

- скорость газа-носителя – 1 см3/мин;

- режим подачи газа-носителя – постоянный поток;

- режим ввода пробы – с делением потока 100:1;

- активация продувки со скоростью 50 см3/мин через 1 мин;

- для охлаждения устройства для ввода проб (минус 80 °С) применяют азот сжиженный.

Параметры масс-спектрометрического детектора:

* темперутара интерфейса – 250 °С;
* общее время анализа – 3 мин (время детектирования).

9.3.2.3 Масс-спектры электронного удара анализируемых соединений получают при следующих параметрах:

- энергия ионизирующих электронов – 70 эВ;

- температура источника – 230 °С (рекомендованная производителем);

- температура квадруполя – 150 °С (рекомендованная производителем);

- режим детектирования – мониторинг выбранных ионов (SIM) (таблица 2);

- время сканирования каждого иона – 50 мс;

- напряжение на электронном умножителе выставляется автоматически в ходе внутренней настройки МСД согласно программе, рекомендованной производителем;

- фактор усиления (для Agilent 7890A, программное обеспечение MSD Chem-Station не ниже Е.02.00) – 1.

Примечание – Допускается варьировать деление потока в зависимости от интенсивности полученного отклика бутадиена-1,3.

Параметры программ температур термодесорбционного устройств, устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения и термостата колонки приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Программ детектирования аналита в режиме SIM

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Основной ион m/z | Дополнительный ион m/z | Время детектирования, мин |
| Бутадиен-1,3 | 54 | 53 | 3 |

Таблица 3 – Программы температур термодесорбционного устройства, устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения и термостата колонки

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Программа температуры термодесорбционного устройства | | |
| Скорость нагрева, °С/мин | Температура, °C | Выдержка, мин |
|  | 10 | 0,05 |
| 300 | 200 | 10 |
| 300 | 300 | 3 |
| Общее время 14,7 | | |
| Программа температуры устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения | | |
|  | минус 80 | 0,05 |
| 12 | 240 | 1,5 |
| Общее время 2 мин | | |
| Программа термостата колонки | | |
|  | 35 | 3 |
| 30 | 240 | 4 |
| Общее время 13,83 мин | | |

9.4 Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки выдерживают при температуре, равной температуре десорбции (300 °С) в течение 20 мин при расходе газа-носителя 50 см3/мин. Направление потока газа-носителя должно быть обратным направлению воздушного потока при отборе проб. Для подтверждения отсутствия определяемого соединения, подготовленные трубки анализируют в рабочем режиме хроматографа.

9.5 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы бутадиена-1,3 готовят путем смешивания аликвот исходных растворов с раствором ДМФМ:

- раствора А с массовой концентрацией бутадиена-1,3 10 мкг/мм3;

- раствора Б с массовой концентрацией бутадиена-1,3 100 нг/мм3.

Схема приготовления градуировочных растворов представлена таблице 4.

Исходные растворы готовят соответствующим разбавлением СО бутадиена-1,3 или используют АР, приготовленные по приложению А.

Аликвоту исходного раствора *Va*, мм3, вычисляют по формуле (1):

*Va*= (1)

где *Сrp* – массовая концентрация бутадиена-1,3 в градуировочном растворе, нг/мм3;

*ССТ* – массовая концентрация бутадиена-1,3 в исходном растворе, нг/мм3;

*Vrp* – объем градуировочного раствора, мм3.

Таблица 4 – Схема приготовления градуировочных растворов бутадиена-1,3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер градуировочного раствора | Масса бутадиена-1,3 в 1 мм3 градуировочного раствора, нг | Аликвота раствора А, мм3 | Аликвота раствора Б, мм3 | Аликвота ДМФМ, мм3 |
| 1 | 2 | - | 20 | 980 |
| 2 | 5 | - | 50 | 950 |
| 3 | 10 | - | 100 | 900 |
| 4 | 20 | - | 200 | 800 |
| 5 | 50 | - | 500 | 500 |
| 6 | 100 | 10 | - | 990 |
| 7 | 200 | 20 | - | 980 |
| 8 | 500 | 50 | - | 950 |
| 9 | 1000 | 100 | - | 900 |

9.6 Установление градуировочной характеристики

9.6.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического типа от содержания бутадиена-1,3, устанавливают путем измерений градуировочных растворов.

По 1 мм3 градуировочного раствора (в порядке возрастания номеров) вводят микрошприцом в сорбционную трубку, находящуюся в термодесорбционном устройстве хроматографа.

9.6.2 Перерасчет массы бутадиена-1,3, введенной в устройство для ввода проб газового-хроматографа в соответствующую массовую концентрацию бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах, производят по формуле (2), расчетные данные сведены в таблицу 5.

С/ = (2)

где С/ - массовая концентрация бутадиена-1,3, в водных (мг/дм3) и воздушных (мг/м3) средах;

– масса бутадиена-1,3, поступившего на детектор, нг;

Vобр – объем водных (V1, см3) или воздушных (V2, дм3) сред, отобранных для концентрирования на сорбционную трубку.

Таблица 5 – Перерасчет масс бутадиена-1,3 в массовые концентрации бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | С/ | |
| мг/дм3, в воздушных средах при V1 = 10 см3 | мг/м3, в воздушных средах при V2 = 1 дм3 |
| 2 | 0,0002 | 0,002 |
| 5 | 0,0005 | 0,005 |
| 10 | 0,001 | 0,01 |
| 20 | 0,002 | 0,02 |
| 50 | 0,005 | 0,05 |
| 100 | 0,01 | 0,1 |
| 200 | 0,02 | 0,2 |
| 500 | 0,05 | 0,5 |
| 1000 | 0,10 | 1,0 |

9.6.3 Градуировочную характеристику устанавливают в поддиапазоне, соответствующем предполагаемому содержанию бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах:

- для водных сред, мг/дм3: от 0,0002 до 0,0010; от 0,001 до 0,010; от 0,01 до 0,10;

- для воздушных сред, мг/дм3: от 0,002 до 0,01; от 0,01 до 0,10; от 0,1 до 1,0.

Примеры градуировочных характеристик, оформленных графически, приведены в приложении Б.

10 Отбор образцов изделий и подготовка проб водных и воздушных сред

10.1 Общие положения

10.1.1 Основные понятия и общие правила в части отбора образцов (проб) по ГОСТ 18321. Образцы изделий для исследования предоставляются в лабораторию в натуральную величину, если они не громоздки, или их модели емкостью не более 1 дм3 или пластики размером 4 × 5 см. Метод и режим подготовки образцов для измерений выбираются в соответствии с документом по стандартизации на соответствующее изделие или по ГОСТ 22648.

10.1.2 Пробоподготовку образцов проводят согласно приложению В. Температуру и время пробоподготовки изменяют в зависимости от анализируемого объекта. Измерение миграции бутадиена-1,3 в водные среды осуществляют в герметичном стеклянном пробоотборнике, который соответствует размеру образца.

10.1.3 Для измерения уровня миграции бутадиена-1,3 подготавливают образец исследуемого изделия в водных или воздушных средах. При испытаниях каждого изделия подготавливают не менее двух параллельных проб и холостую пробу (среда без образца).

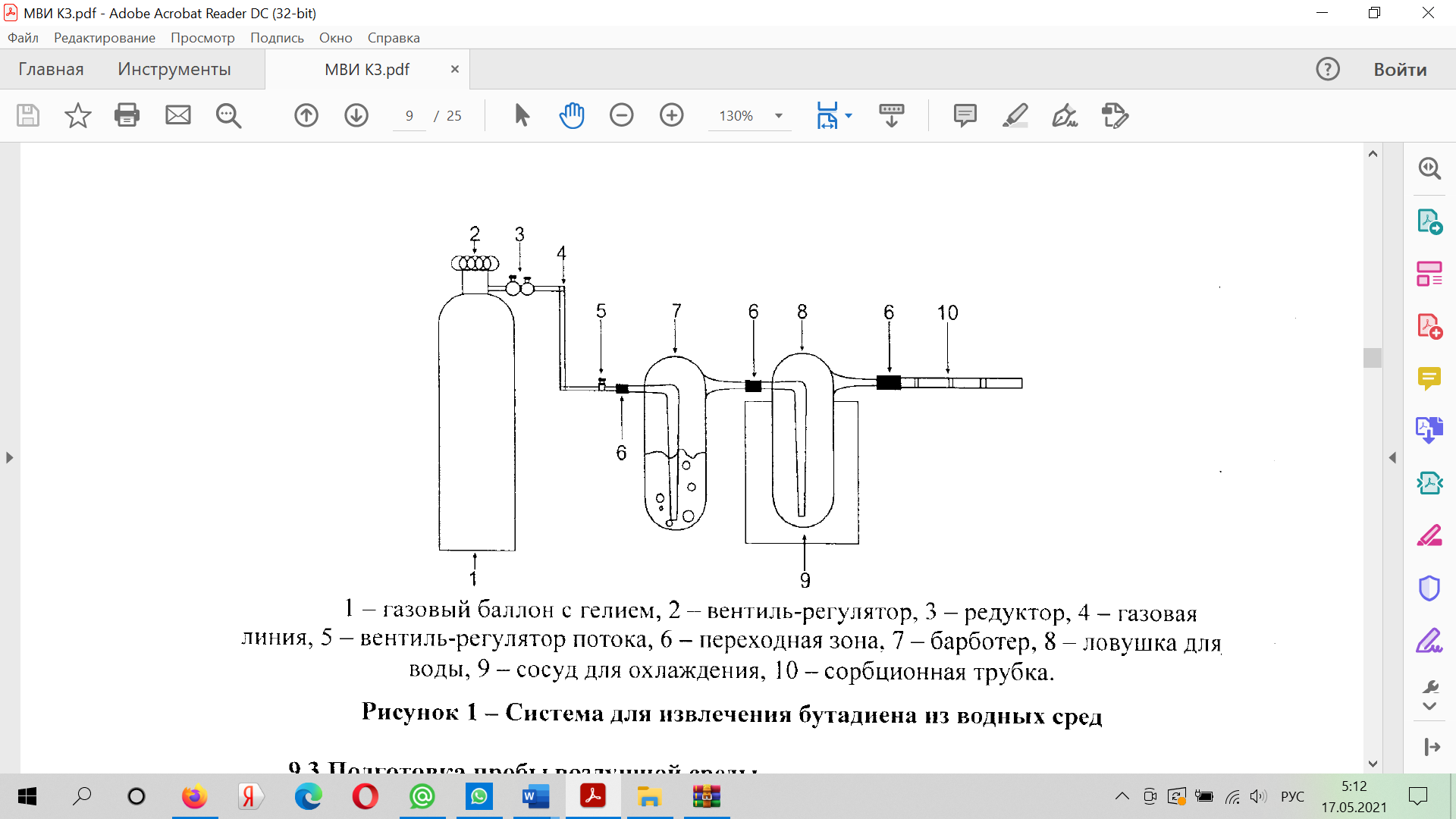
10.2 Подготовка пробы водной среды

Порядок подготовки проб исследуемого изделия для измерения миграции бутадиена-1,3 в водную среду:

- пробоподготовку образцов исследуемого изделия проводят согласно приложению Г. Температуру и время пробоподготовки изменяют в зависимости от анализируемого объекта. Измерение миграции бутадиена-1,3 в водную среду осуществляют в герметичном стеклянном пробоотборнике, который соответствует размеру образца;

- 10 см3 (V1) водной среды, переносят в стеклянный сосуд с двумя выходными отверстиями (барботер) для проведения концентрирования на сорбционную трубку с помощью системы для извлечения бутадиена-1,3 (рисунок 1). Барботер (7) предварительно кондицинионируют в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 1 ч;

- пробу водной среды подувают потоком гелия со скоростью 50 см3/мин в течение 20 мин с одновременным улавливанием аналита на сорбционную трубку (10). Устанавливают температуру переходной зоны (6) равной минус 5 °С.



1 – газовый баллон с гелием, 2 – вентиль-регулятор, 3 – редуктор, 4 – газовая линия, 5- вентиль-регулятор потока, 6 – переходная зона, 7 – барботер, 8 – ловушка для воды, 9 – сосуд для охлаждения, 10 – сорбционная трубка.

Рисунок 1 – Система для извлечения бутадиена из водных сред

10.3 Подготовка пробы воздушной среды

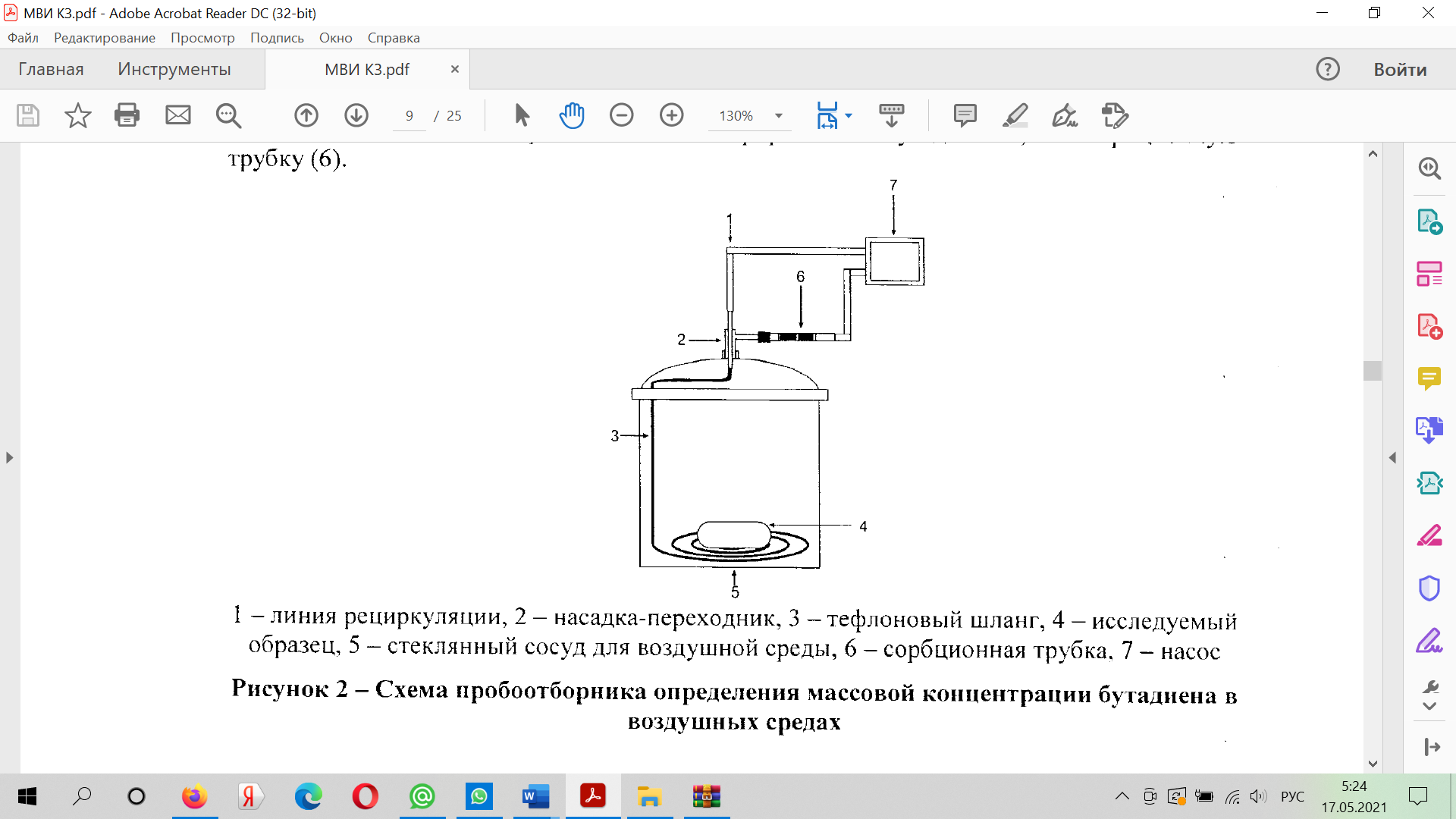
Пробоподготовку образцов исследуемого изделия проводят согласно приложению Г. Температуру и время пробоподготовки изменяют в зависимости от анализируемого объекта.

Измерение уровня миграции бутадиена-1,3 в воздушную среду осуществляют в пробоотборнике при постоянной рециркуляции воздушной среды (рисунок 2). Стеклянный сосуд (5) перед подготовкой пробы кондиционируют в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 1 ч и заполняют гелием.

Отбор воздушной среды:

- линию рециркуляции отсоединяют и подсоединяют сорбционную трубку (6);

- с помощью насоса (7) отбирают 1 дм3 воздушной среды со скоростью 50 см3/мин в течение 20 мин с одновременным концентрированием бутадиена-1,3 на сорбционную трубку (6).



1 – линия рециркуляции, 2 – насадка-переходник, 3 – тефлоновый шланг, 4 – исследуемый образец, 5 – стеклянный сосуд для воздушной среды, 6 – сорбционная трубка, 7 – насос.

Рисунок 2 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации бутадиена в воздушных средах

11 Выполнение измерений

Измерение массовой концентрации бутадиена-1,3 в водных и воздушных средах выполняют в соответствии с указаниями эксплуатационной документацией на применяемый прибор. Посредством программного обеспечения хроматографа запускают анализ: помещают сорбционную трубку в термодесорбционное устройство, запускают процесс десорбции и хроматографирования через панель управления хроматографа или программное обеспечение.

Для каждого изделия выполняют не менее двух параллельных измерений и холостую пробу с соблюдением идентичных условий.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Идентификация бутадиена-1,3

Идентификацию бутадиена-1,3 проводят по времени удерживания, которое устанавливают экспериментально путем предварительного измерения 1 мм3 исходного раствора бутадиена-1,3 в режиме полного сканирования ионов в диапазоне m/z 34-350 с идентификацией по масс-спектру.

12.2 Расчет уровня миграции бутадиена-1,3

12.2.1 При помощи программного обеспечения определяют площадь пика бутадиена-1,3 на хроматограммах по соответствующим ионам m/z. Результат единичного измерения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды бутадиена-1,3 вычисляют после интеграции пиков по формуле (3):

C = (3)

где С – уровень миграции бутадиена-1,3 в водные или в воздушные среды, мг/дм3 или мг/м3;

S – площадь пика бутадиена-1,3, обнаруженного в водных или в воздушных средах, у.е.;

Sхол – площадь пика бутадиена-1,3, обнаруженного в холостой пробе, у.е.;

a – тангене угла наклона градуировочной кривой для водных или воздушных сред.

12.2.2 За результат измерений уровня миграции бутадиена-1,3 в водные (мг/дм3) и воздушные (мг/м3) среды С, принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений С1 и С2, при соблюдении норматива повторяемости по формуле (4):

≤ 0,01· (4)

где – предел повторяемости для двух параллельных определения по таблице 1, %.

12.2.3 Результат измерений уровня миграции бутадиена-1,3 в водные и воздушные среды , выходящий за границы диапазона измерений, указанного в разделе 1, представляют в виде записи:

- «менее 0,0002 мг/дм3» или «более 0,1000 мг/дм3» в водных средах;

- «менее 0,002 мг/м3» или «более 1,000 мг/м3» в воздушных средах;

13 Форма представления результатов измерений

Результат измерения массовой концентрации бутадиена-1,3 в водных (мг/дм3) и воздушных (м/дм3) средах в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде (5.1) или (5.2):

( ± ∆), P=0,95 (5.1)

или

( ± ), P=0,95 (5.2)

где ∆, U – показатели точности в абсолютных единицах измеряемой величины для вероятности P=0,95, рассчитанный по формуле (6.1) или (6.2):

∆ = ᵟ·0,01· (6.1)

или

∆ = ·0,01· (6.2)

где ᵟ, – показатели точности по таблице 1, %.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Процедура контроля точности результатов МВИ соответствует РМГ 76.

14.2 Оперативный контроль повторяемости

Оперативный контроль повторяемости проводят при получении каждого результата измерений С1 и С2 путем сравнения расхождения результатов параллельных определений с пределом повторяемости r по формуле (4). При выполнении данного условия повторяемость результатов параллельных измерений признают удовлетворительной, при невыполнении – эксперимент повторяют, при повторном невыполнении – измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контрольной процедуры, и устраняют их.

14.3 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб путем сравнения расхождения между двумя результатами измерений С1 и С2, полученными с соблюдением условий воспроизводимости, с пределом воспроизводимости R по формуле (7):

I1 – 2I ≤ 0,01 · R · (7)

где R – предел воспроизводимости по таблице 1, %;

– среднее арифметическое значения результатов независимых измерений массовой концентрации бутадиена-1,3, мг/дм3 (водные среды), мг/м3 (воздушные среды).

При выполнении условия (7) воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, при невыполнении – эксперимент повторяют; при повторном невыполнении – измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контрольной процедуры, и устраняют их.

14.4 Оперативный контроль точности МВИ

Оперативный контроль точности проводят с использованием образцов для контроля (ОК) в виде АР (СО), путем сравнения результата измерения ОК, полученного по прописи настоящего стандарта и его аттестованного значения.

Процедуру контроля признают удовлетворительной при выполнении условий:

I С – Хam I ≤ 0,01 · ᵟ · Xam (8.1)

или

I С – Хam I ≤ 0,01 · U · Xam (8.2)

где Хam - аттестованной значение ОК, мг/дм3 (мг/м3).

**Приложение А**

(обязательное)

**Приготовление аттестованных растворов бутадиена-1,аттестованных растворов бутадиена-1,3 в диметилформамиде**

А.1 Назначение и область применения АР

Методика устанавливает порядок приготовления аттестованных смесей в виде растворов (АР) бутадиена в ДМФМ, соответствует требованиям РМГ 60.

АР предназначена для метрологического обеспечения настоящей МВИ при ее метрологической аттестации и реализации (установление градуировочной характеристики, контроль точностью результатов измерений).

А.2 Метрологические характеристики АР

Метрологические характеристики АР с вероятностью Р=0,95 приведены в таблице А.1.

Аттестуемая характеристика АР – массовая концентрация бутадиена-1,3.

Таблица А.1 – Метрологические характеристик АР

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование АР | Аттестованное значение АР | Единица | Погрешность аттестованного значения (Р=0,95), % | Расширенная неопределенность аттестованного значения (Р=0,95, k=1,65), % |
| Раствор А | 10 | мкг/мм3 | 2,1 | 2,0 |
| Раствор Б | 100 | нг/мм3 | 2,4 | 2,2 |

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы соответствует разделу 5 настоящей МВИ

Бутадиен-1,3 раствор с массовой долей 20 % в толуоле (Sigma-Aldrich, CAS №106-99-0). Номинальное значение массовой доли основного вещества (бутадиена-1,3) – 20 %, относительная погрешность (установлена экспериментально) – 1,87 % (А.6.1).

А.4 Требования безопасности соответствует разделу 6 настоящей МВИ.

А.5 Требования к квалификации исполнителей соответствует разделу 7 настоящей МВИ.

А.6 Процедура приготовления

А.6.1 Установление массовой доли основного вещества в химическом реактиве

Определение содержания бутадиена-1,3 в исходном реактиве выполняют экспериментально методом газовой хроматографии с последующим фиксированием выходящих из колонки компонентов масс-селективным детектором, для расчета используют способ нормирования без поправочных коэффициентов (ГОСТ Р 55066). Результаты измерений представлены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Результаты измерений

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Площади пиков, Si | | | | | Результаты измерений массовой доли бутадиена-1,3 |
| № | Sбутадиен-1,3 | SТолуол | SБутен | Сумма пиков |
| 1 | 533312409 | 1786214084 | 3392675 | 2322919168 | 23,0 |
| 2 | 538709432 | 1824407011 | 3495728 | 2366612171 | 22,8 |
| 3 | 522614356 | 1801123773 | 3189186 | 2326927315 | 22,5 |
| 4 | 533410504 | 1820554467 | 3177119 | 2357142162 | 22,6 |
| 5 | 523104747 | 1838193402 | 3201298 | 2364499447 | 22,1 |
| Ср. | 530230290 | 1814098547 | 3291216 | 2347620053 | 22,6 |

Массовую долю бутадиена-1,3 вычисляют по формуле (А.1):

Сбутадиен-1,3 = 100=22,6 % (A.1)

Для вычисления доверительного интервала рассчитывают стандартное отклонение (СКО) среднего арифметического значения результатов измерений по формуле (А.2):

Доверительный интервал вычисляют по формуле (А.3)

= t · =2,78×0,152=0,42 (A.3)

где I – коэффициент Стьюдента, при числе степеней свободы , равен 2,78.

В относительных единицах погрешностью исходного раствора бутадиена-1,3 равна:

= =1,87 %

А.6.2 Приготовление раствора А

А.6.2.1 Расчет необходимого объема исходного раствора бутадиена-1,3 для приготовления раствора А с концентрацией 10 мкг/мм3 приводят по формуле (А.4):

Vбутадиен-1,3 = = = 0,047 см3 = 47 см3 (А.4)

где Vбутадиен-1,3 – объем исходного раствора бутадиена-1,3, необходимый для приготовления раствора А, см3.

VA – аликвота раствора А, см3 (1 см3);

СА – массовая концентрация бутадиена-1,3 в растворе А, мкг/мм3 (10 мкг/мм3 или 10000 нг/мг3);

Сбутадиен-1,3 – массовая концентрация 1,3-бутадиена в исходном растворе, рассчитанная на основании плотности реактива, мг/мм3;

Pбутадиен-1,3 – плотность исходного раствора бутадиена в толуоле, равная 822 мг/см3 (по паспорту или измеренная).

А.6.2.2 Порядок приготовления раствора А (1 см3)

В виалу вместимостью 2 см3 вносят последовательно:

- 953 мм3 ДМФМ, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают ДМФМ):

- 47 мм3 исходного раствора бутадиена-1,3, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм3 (микрошприц предварительно промывают исходным раствором бутадиена-1,3 в толуоле).

Виалу закрывают крышкой и перемешивают раствор.

А.6.3 Приготовление раствора Б

А.6.3.1 Расчет необходимого объема раствора А для приготовления Б с концентрацией 100 нг/мм3 проводят по формуле (А.5):

VA = = = 0,04 см3 = 40 мм3 (А.5)

VA – объем раствора А, необходимый для приготовления раствора Б, мм3;

VБ – объем раствора Б, см3 (4 см3);

СБ – массовая концентрация бутадиена-1,3 в растворе Б, нг/мм3 (100 нг/мм3).

А.6.3.2 Порядок приготовления раствора Б (4 см3)

В виалу вместимостью 5 см3 вносят последовательно:

- 3960 мм3 ДМФМ, отмеренные пипет-дозатором (дозатор предварительно промывают ДМФМ);

- 40 мм3 раствора А, отмеренные микрошприцом, вместимостью 100 мм3 (микрошприц предварительно промывают раствором А).

Виалу закрывают крышкой и перемешивают раствор.

А.7 Расчет метрологических характеристик АР

А.7.1 Расчет метрологических характеристик раствора А

Составляющими погрешностями раствора А (∆А) являются:

- погрешность чистоты исходного реактива бутадиена-1,3 (∆бутадиен-1,3), равная 1,87 % (А.6.1);

- погрешность пипет-дозатора (∆n-), равная 0,16 % (по паспорту);

- погрешность микрошприца объемом 100 мм3 (∆мш), равная 1 % (по паспорту).

∆А = (А.6)

Неопределенность установления массовой доли бутадиена-1,3 в исходном материале вычисляют по формуле (А.7):

Uбутадиен-1,3 = (A.7)

Неопределенность пипет-дозатора вычисляют по формуле (А.8):

Un-0 = (А.8)

Неопределенность микрошприца вычисляют по формуле (А.9):

Un-д = = (А.9)

Стандартную неопределенность приготовления раствора А вычисляют по формуле (А.10):

UА = (A.10)

Расширенную неопределенность приготовления раствора А вычисляют по формуле (А.11):

U = k·uA=1,65×1,23=2,03 % (A.11)

А.7.2 Расчет метрологических характеристик раствора Б

Составляющими погрешностями раствора Б (∆Б) являются:

- погрешность раствора А (∆А), равная 2,12 (А.7.1);

- погрешность пипет-дозатора (∆n-), равная 0,16 % (по паспорту);

- погрешность микрошприца объемом 100 мм3 (∆МШ), равная 1 % (по паспорту).

∆Б= (А.12)

Стандартную неопределенность приготовления раствора Б вычисляют по формуле (А.13):

(А.13)

Расширенную неопределенность приготовления раствора (Б) вычисляют по формуле (А.14):

U = k · uA = 1,65×1,36=2,24 % (A.14)

А.8 Требования к упаковке и маркировке

Аттестованные растворы помещают в виалы вместимостью 2 см3 и 5 см3. На виалы наклеивают этикетку (наносят маркировку) с указанием: наименование АP; аттестованного назначения; погрешности аттестованного значения; даты и времени приготовления; срока годности.

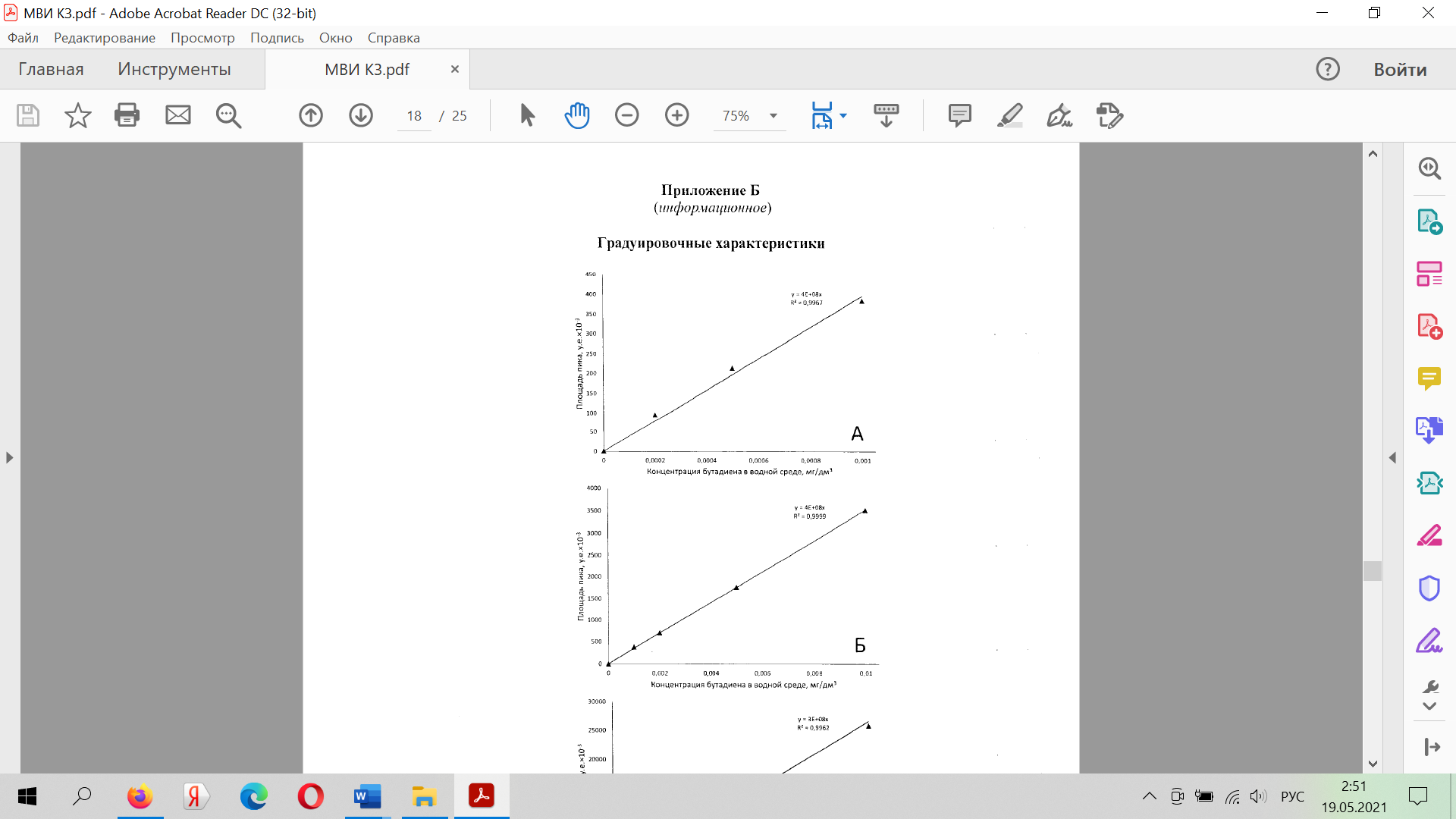
А.9 Условия хранения

АР хранят в холодильной камере при температуре (6 ± 2) ˚С не более 2 недель.

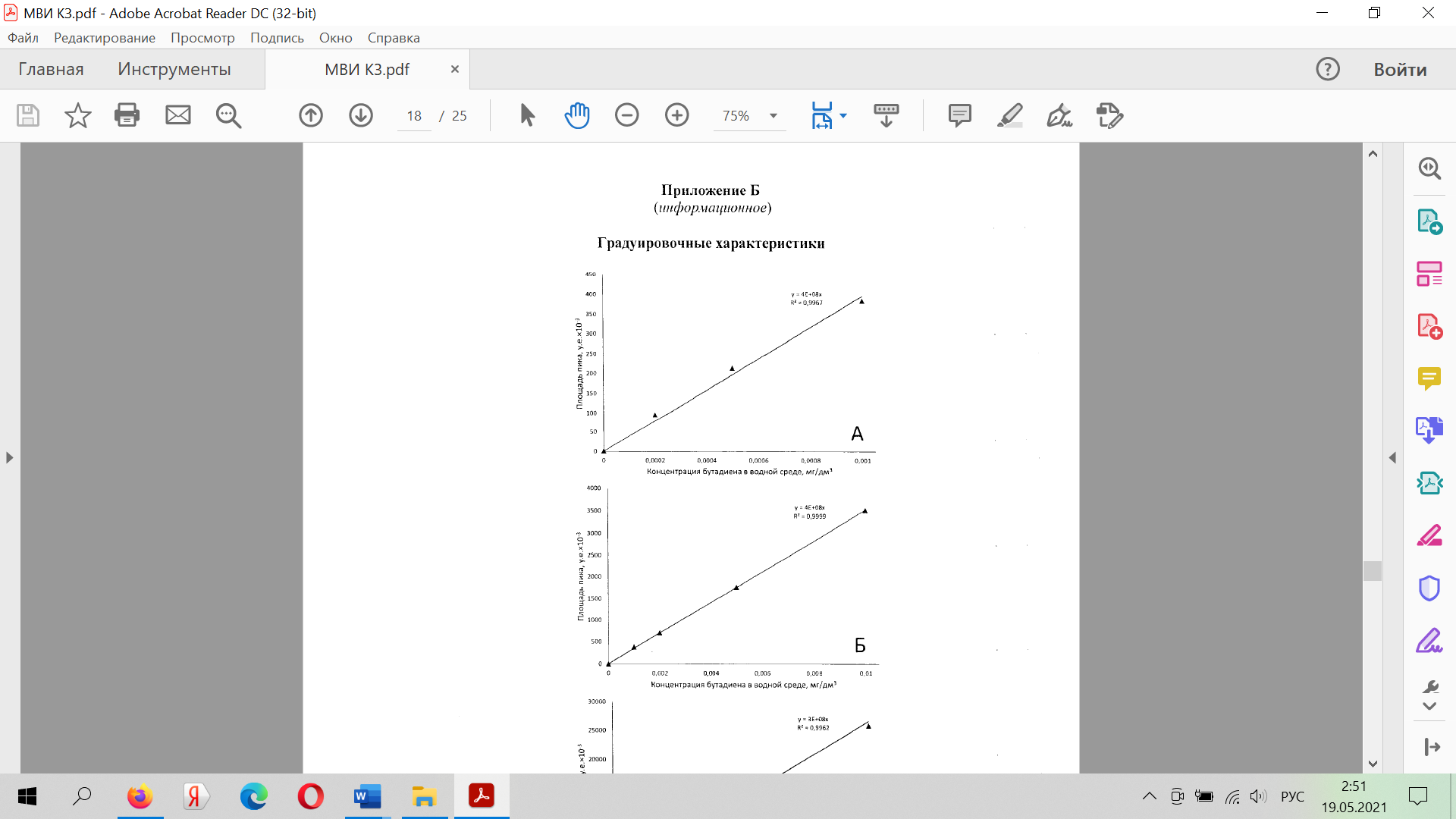
Приложение Б

(информационное)

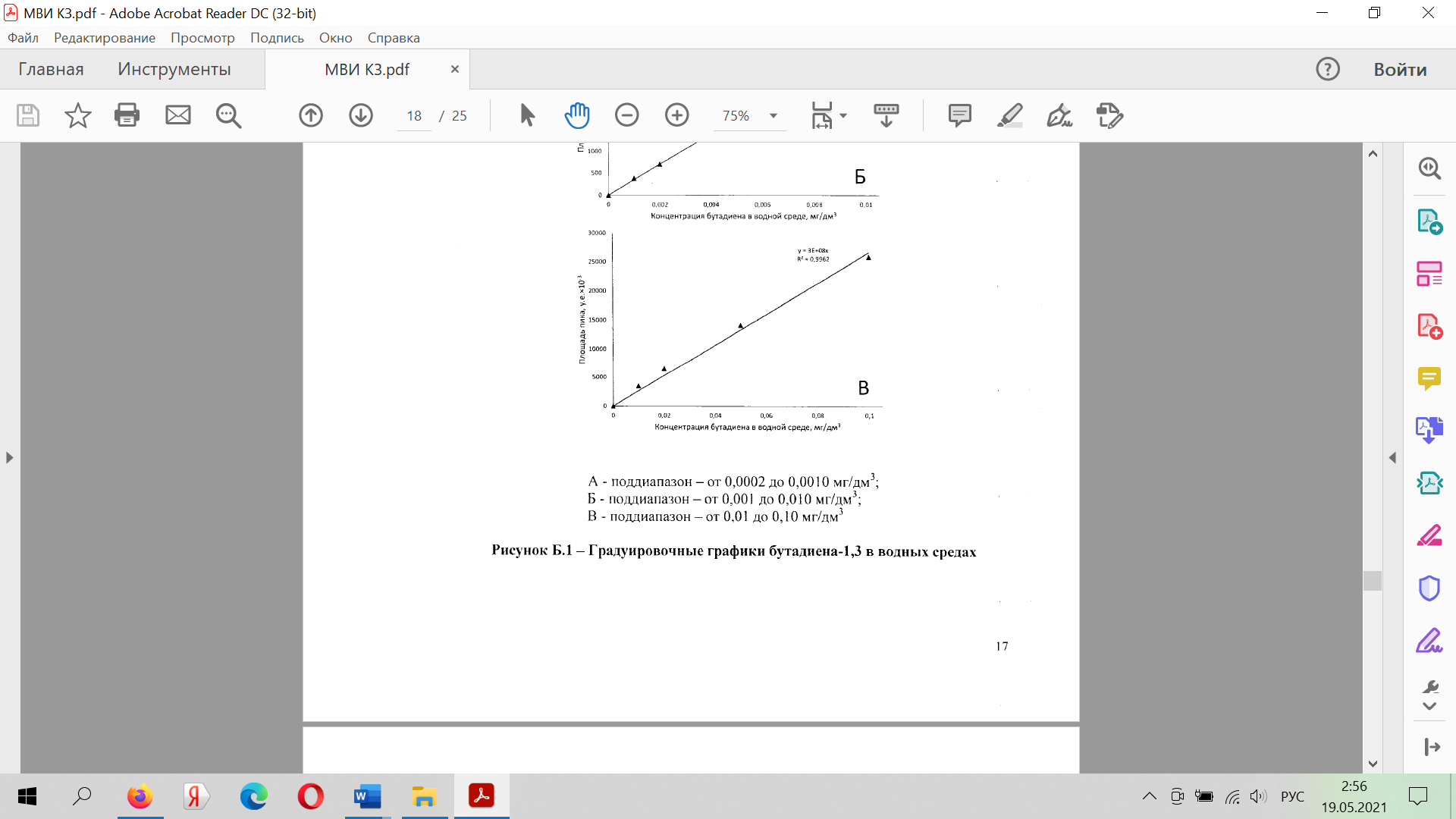
Градуировочные характеристики



Концентрация бутадиена в водной среде, мг/дм3



Концентрация бутадиена в водной среде, мг/дм3

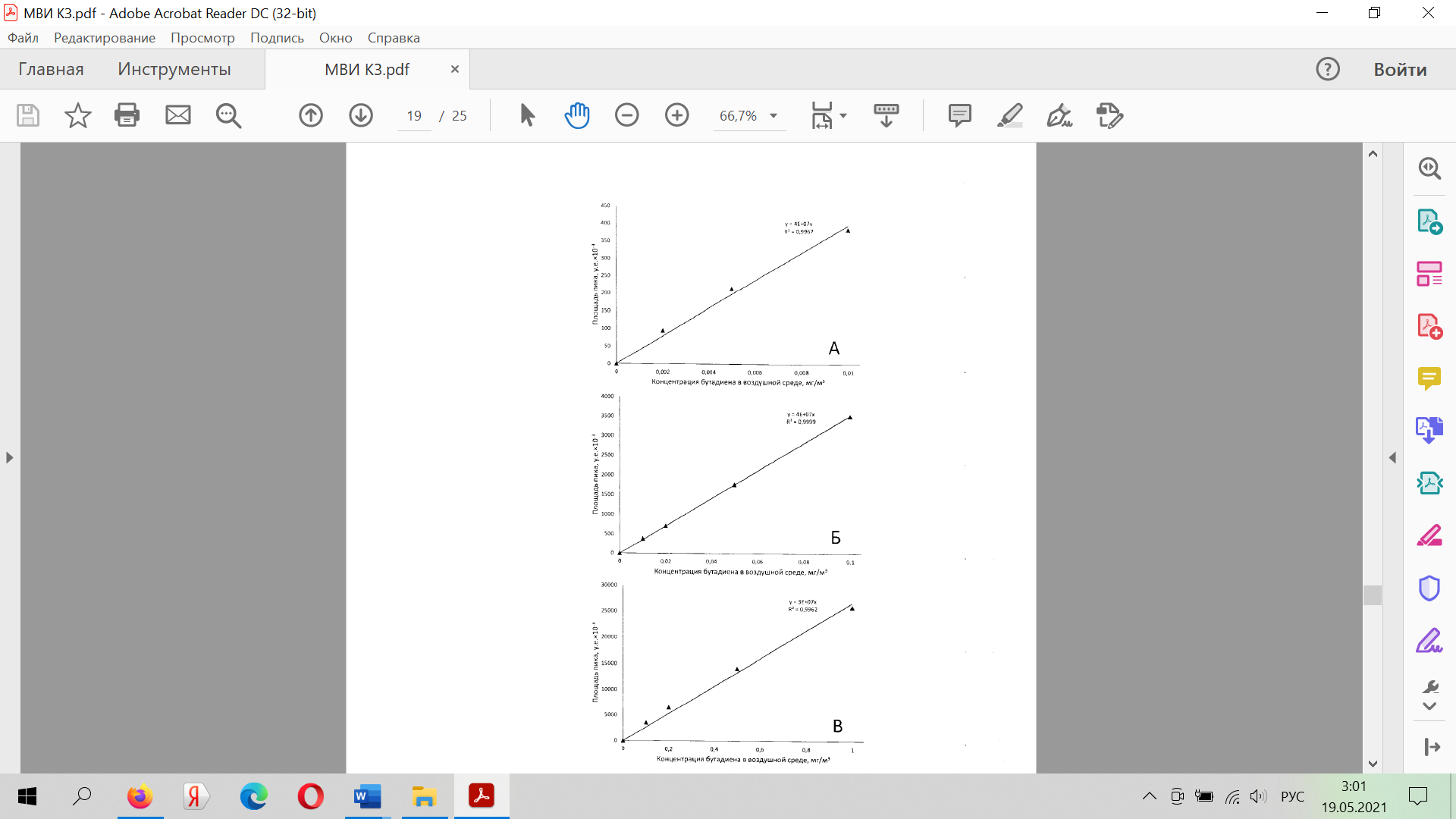


А – поддиапазон – от 0,00002 до 0,0010 мг/дм3;

Б - поддиапазон – от 0,001 до 0,010 мг/дм3;

В - поддиапазон – от 0,01 до 0,10 мг/дм3;

Рисунок Б.1 – Градуировочные графики бутадиена-1,3 в водных средах



А – поддиапазон – от 0,002 до 0,010 мг/дм3;

Б - поддиапазон – от 0,01 до 0,10 мг/дм3;

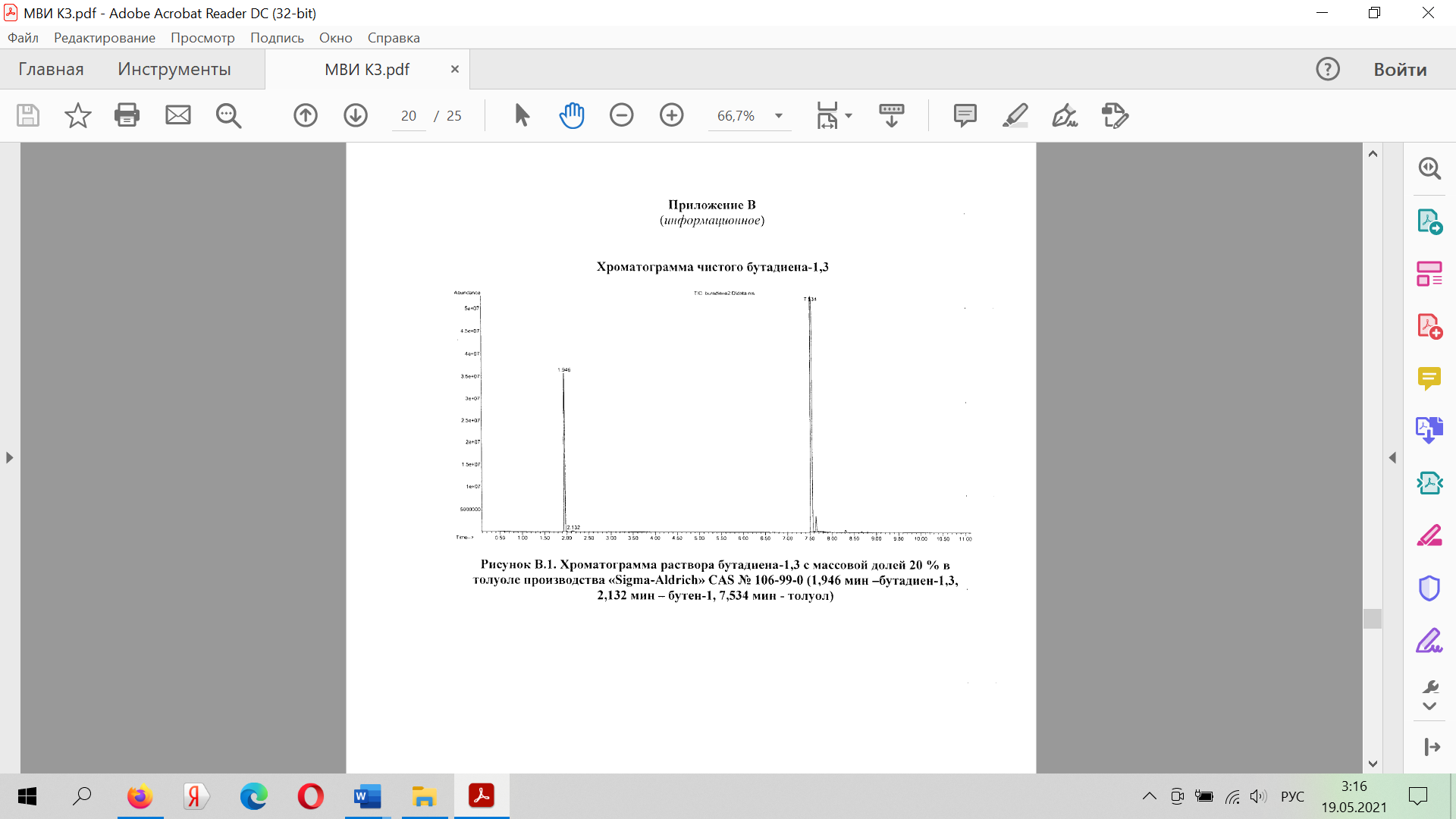
В - поддиапазон – от 0,1 до 1,0 мг/дм3;

**Рисунок Б.2 – Градуировочные графики бутадиена-1,3 в воздушных средах**

**Приложение В**

(информационное)

**Хроматограмма чистого бутадиена-1,3**



**Рисунок В.1 – Хроматограмма раствора бутадиена-1,3 с массовой долей 20 % в толуоле производства «Sigma-Aldrich» CAS №106-99-0 (1,946 мин-бутадиен-1,3, 2,132 мин – бутен-1,7,534 мин - толуол)**

**Приложение Г**

(информационное)

**Условия моделирования для определения органолептических, санитарно-химических показателей и индекса токсичности в водной и воздушной средах**

**Условия моделирования при определении показателей в водной среде**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Перечень игрушек | Модельная среда | Насыщенность воздуха в климатической камере | Температура воздуха в климатической камере, ˚С | Время экспозиции, ч | Воздухообмен в климатической камере, об.ч |
| 1 Игрушки, которые могут вместить, ребенка (игрушечная палатка, укольный театр, вигвам и т.п) | Воздух | 1,0 м2/м3 | 22 ± 2 | 24 | 1,0 |
| 2 Игрушки, несущие на себе массу тела ребенка (самокаты, велосипеды, автомобили, подвесные качели, детские горки и т.п.).  3 Напольные игрушки массой более 5 кг.  4 Искусственные елки, елочные игрушки.  5 Предметы детского творчества (краски: наборы для конструирования и моделирования; картон, бумага для рисования, аппликаций и т.п) | 0,1- 1,0 м2/м3  в зависимости от реальной насыщенности |
| 6 Наборы для проведения опытов по различным отраслям знаний, фокусов.  7 Куклы, фигурки людей и животных, в т.ч. мягконабивные для детей старше 3 лет.  8 Игры настольные, в т.ч. настольно-печатные, головками, комбинированные книжные издания и т.п. для детей старше 3 лет.  9 Летающие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т.п.).  10 Летающие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т.п.).  11 Игрушки со снарядами (ружья, пистолеты, арбалеты, самострелы и т.п.).  12 Копии холодного оружия (ножи, сабли и т.п.).  13 Оптические игрушки.  14 Спортивные игрушки. | 100 г/м3\* |
| 15 Оборудование для открытых детских площадок |  | 0,1 м2/м3 |  |  | 2,0 |

\*Для игрушек, изготовленных из вспененного материала и поролона

**Условия моделирования при определении показателей в водной среде**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Перечень игрушек | Модельная среда | Насыщенность водного раствора | Температура водного раствора, t ˚С | Время экспозиции, ч |
| 1 Игрушки для детей ясельного возраста.  2 Игрушки и/или детали игрушек, предназначенные для контакта со ртом ребенка.  3 Куклы, фигурки людей и животных, в .т.ч. мягконабивные для детей младше 3 лет.  4 Игры настольные, в т.ч. настольно-печатные, головоломки, комбинированные книжные издания и т.п. для детей младше 3 лет. | Дистиллированная вода | Для веществ 2-го, 3-го класса опасности – 1 см3; 2 см3  Для веществ 4-го класса опасности - 1 см3; 5 см3 | 37 ± 2 | 3 |
| 5 Предметы детского творчества:  - наборы для рукоделия;  - формующиеся массы (пластилин, глина, масса для лепки, краски пальчиковые и т.п.);  - карандаши, фломастеры, мелки и т.п.  6 Бижутерия для детей.  7 Карнавальные изделия (карнавальные маски, аксессуары и т.п.).  8 Игрушки для купания в ванне. | Для веществ 2-го, 3-го класса опасности – 1 см3; 2 см3  Для веществ 4-го класса опасности - 1 с3; 5 см3 |
| 9 Игрушки для игр на воде |

**Библиография**

|  |  |
| --- | --- |
| [1] | Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки». Решение Комиссии Таможенного союза №769 от 16 августа 2011 года. |
| [2] | Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков». Решение Комиссии Таможенного союза №797 от 23 сентября 2011 года. |
| [3] | Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек». Решение Комиссии Таможенного союза №798 от 23 сентября 2011 года. |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

УДК 665.58.006.354 МКС 07.100.99 IDT

71.100.70

Ключевые слова: изделия из полистирола и сополимеров, определение бутадиена в воздушных и водных средах

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

УДК 665.58.006.354 МКС 07.100.99 IDT

71.100.70

Ключевые слова: изделия из полистирола и сополимеров, определение бутадиена в воздушных и водных средах

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Разработчик:**

**РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**Заместитель Генерального директора**

**РГП на ПХВ «Казахстанский институт**

**cтандартизации и метрологии»** **С.Ю. Радаев**

**Руководитель Департамента стандартизации С. Карибжанова**

**Главный специалист**

**Филиала по г.Шымкент**

**и Туркестанской области А. Махамбетова**