

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»

СОГЛАСОВАНО

Зам. директора Бел ГИМ



Т.А. Коломиец

2015 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор Республиканского
унитарного предприятия
«Научно-практический центр
гигиены»



Сычик С.И.

2015 г.

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ
2,2,4,4-ТЕТРАБРОМДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА,
2,2,4,4,5-ПЕНТАБРОМДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА И
2,2,3,3,4,4,5,5,6-ДЕКАБРОМДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА
В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРА-
ФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА**

МБН.МН 5370 - 2015

Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)	
Свидетельство №	907 / 2015
об аттестации МБН от	09.10.2015 г.

Минск 2015

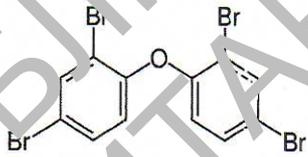
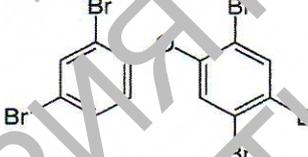
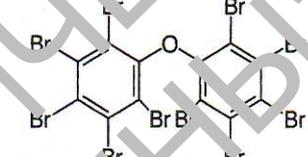
Методика предназначена для определения концентраций 2,2',4,4'-тетрабромдифенилового эфира (далее БДЭ – 47), 2,2',4,4',5-пентабромдифенилового эфира (далее БДЭ – 99) и 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-декабромдифенилового эфира (далее БДЭ – 209) в питьевой воде.

1. Область применения

Методика предназначена для органов и учреждений, осуществляющих государственный санитарный надзор, для научно-исследовательских и других заинтересованных организаций.

В таблице 1 представлена характеристика исследуемых веществ.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых химических веществ.

Параметр	Значения для:		
	БДЭ – 47	БДЭ – 99	БДЭ – 209
Название	2,2',4,4'-тетрабромдифениловый эфир (далее БДЭ – 47)	2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир (далее БДЭ – 99)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-декабромдифениловый эфир (далее БДЭ – 209)
Структурная формула			
Химическая формула	$C_{12}H_6Br_4O$	$C_{12}H_5Br_5O$	$C_{12}Br_{10}O$
Молекулярная масса	485,791	561,69	959,17
Растворимость в воде (мг/л)	0,011	0,0024	<0,0001

БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 – конгенеры полибромированных дифениловых эфиров, относятся к семейству огнестойких химических соединений и обладают потенциалом атмосферного переноса на большие расстояния, стойкостью в воде и почве, способностью к биоаккумуляции и токсичности по отношению к живым организмам [1-3].

ПДК БДЭ – 47 и БДЭ – 99 в питьевой воде – 0,14 мкг/дм³, БДЭ – 209 – 0,8 мкг/дм³.

Частотная МВИ устанавливает методику выполнения измерений концентраций полибромированных дифениловых эфиров в питьевой воде от 0,07 до 0,28 мкг/дм³ для БДЭ – 47 и БДЭ – 99 и от 0,4 до 1,6 мкг/дм³ для БДЭ – 209.

Сопутствующие вещества, мешающие определению БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в питьевой воде, отсутствуют.

2. Точность измерений

Настоящая методика выполнения измерений обеспечивает определение концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в пробах питьевой воды в указанном диапазоне измерений с показателями точности, представленными в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости методики и их пределы для питьевой воды

Диапазон измерений в питьевой воде, мкг/дм ³	Стандартное отклонение внутрилабораторной повторяемости σ_r , мкг/дм ³	Стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости $\sigma_{R(10)}$, мкг/дм ³	Критический размах для двух параллельных измерений в условиях повторяемости $CR_{95(2)}$, мкг/дм ³	Предел внутрилабораторной воспроизводимости R_{95} , мкг/дм ³
БДЭ – 47				
0,07-0,28	0,001882	0,003388	0,0052696	0,0094864
БДЭ – 99				
0,07-0,28	0,00585	0,008524	0,01538	0,0239672
БДЭ – 209				
0,4-1,6	0,012254	0,05101	0,1071112	0,170828

Расширенная неопределенность оценки для всего диапазона концентраций.

Установлена зависимость максимальной расширенной неопределенности от значения измеряемой величины X (концентрация в питьевой воде):

$$\text{для БДЭ – 47 } y = 0,0264x^2 + 0,0007x + 0,0123, k = 2, P = 95\%. \quad (1)$$

$$\text{для БДЭ – 99 } y = 0,0688x^2 - 0,0154x + 0,0158, k = 2, P = 95\%. \quad (2)$$

$$\text{для БДЭ – 209 } y = 0,0075x^2 - 0,0014x + 0,091, k = 2, P = 95\%. \quad (3)$$

Максимальная расширенная неопределенность в диапазоне измеренных концентраций:

для БДЭ – 47 от 0,07 до 0,28 мкг/дм³ в питьевой воде составляет 17,83 %;

для БДЭ – 99 от 0,07 до 0,28 мкг/дм³ в питьевой воде составляет 21,41 %;

для БДЭ – 209 от 0,4 до 1,6 мкг/дм³ в питьевой воде составляет 23,19 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства и оборудование, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Хроматограф Agilent 6890N, оснащенный авто-сAMPLером Agilent 7683 и масс-селективным детектором Agilent 5973N

«Agilent»

Колонка Agilent DB-5MS, 15 м*0,250 мм*0,1

«Agilent»



МКМ

Пипетки 1-1-2-1

ГОСТ 29227-91

Микрошприцы типа Hamilton вместимостью
0,01; 0,1 и 0,5 см³ с ценой деления 0,0001; 0,001 и
0,01 см³, соответственно

Цилиндр 1-500-2

ГОСТ 1770-74

3.2. Вспомогательные устройства и оборудование

Ротационный испаритель с вакуумным контро- Фирма ИКА
лером

Круглодонные испарительные колбы ГОСТ 25336-82

КН-1-250-14/23 ТС

МС виалы объемом 2 мл под винтовую крышку Agilent
с септой PTFE/белый силикон/красный PTFE

Делительная воронка конической формы на GENERAL CATALOGUE
1000 мл со стеклянной пробкой (шлиф 29/32) и EMMON
тефлоновым краном

Химические стаканы В-1-1000 ТС ГОСТ 25336-82

Пипетки Пастера ТУ 4320-012-29508133-
2009

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

Все средства и мерения должны иметь действующие свидетельства о
поверке или калибровке.

3.3. Реактивы и материалы

БДЭ № 47 раствор ОЕКАНАЛ, 50 мкг/см³ в SIGMA-ALDRICH
изооктане

БДЭ № 99 раствор ОЕКАНАЛ, 50 мкг/см³ в SIGMA-ALDRICH
изооктане

БДЭ № 209 раствор ОЕКАНАЛ, 50 мкг/см³ в SIGMA-ALDRICH
смеси изооктан-толуол (9:1)

н-Гексан, 95% (UV-IR-ЧЛС) PAI-ACCS Panreac

2,2,4-Триметилпентан 99% Acros

Сульфат натрия безводный, хч ГОСТ 4166-76

Гелий газообразный сжатый, марка «6,0», в ТУ 0271-001-45905715-02
баллонах с изм. 1

Могут быть использованы реактивы и материалы, по техническим ха-
рактеристикам отличающиеся от указанных, но не влияющие на результаты
измерения методики.

4. Метод измерения

Определение основано на экстракции БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209
из питьевой воды гексаном, концентрировании их в изооктане и количе-



ственном определении методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора.

5. Требования безопасности

Помещение, в котором производится определение БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209, обязательно должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

Предельно допустимые концентрации применяемых при работе токсичных, едких и легковоспламеняющихся веществ не должны превышать значений, указанных в Санитарных нормах, правилах и гигиенических нормативах «Перечень регламентированных в воздухе рабочей зоны вредных веществ», Постановление МЗ № 240. г. Минск, 2000 г [4].

При работе с реактивами и приборами должны соблюдаться требования безопасности, установленные в инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (М.: Химия, 1979) и инструкции по эксплуатации применяемого оборудования.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, имеющие опыт работы в химической лаборатории, изжившие требования безопасности и частотную методика.

7. Условия выполнения измерений

Выполнение измерений в лаборатории по настоящей методике осуществляется при следующих условиях:

- температура воздуха при работе $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $(94,0 - 106,7)$ кПа (630 - 800 мм ртутного столба);
- влажность воздуха (65 ± 15) % при температуре $20 ^\circ\text{C}$;
- напряжение питающей сети (220 ± 23) В,
- частота $(50 \pm 0,5)$ Гц.

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

Подготовку измерительных приборов к работе, их включение и выведение на рабочий режим осуществляется в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.



8.2 Приготовление растворов

8.2.1. Основные стандартные растворы

Основными стандартными растворами являются готовые стандартные растворы БДЭ – 47 и БДЭ – 99 в изооктане и БДЭ – 209 в смеси изооктан : толуол (9:1) с концентрацией:

БДЭ – 47 – $50,0 \text{ мкг/см}^3 \pm 5\%$, чистота 99,9%;

БДЭ – 99 – $50,0 \text{ мкг/см}^3 \pm 5\%$, чистота 99,9%;

БДЭ – 209 – $50,0 \text{ мкг/см}^3 \pm 5\%$, чистота 99,9%.

8.2.2 Рабочие стандартные растворы БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 для градуировки прибора с концентрацией $5,0 \text{ мкг/см}^3$

$0,1 \text{ см}^3$ основных стандартных растворов БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 микрошприцем на $0,1 \text{ см}^3$ вносят в МС виалы объемом 2 см^3 , содержащие по $0,9 \text{ см}^3$ изооктана (вносятся в МС виалы с помощью микрошприца на $0,5 \text{ см}^3$).

Растворы хранят в защищенном от света месте при температуре не выше 10°C не более 7 дней.

8.2.3 Градуировочные растворы БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209

Для получения градуировочных данных используют не менее чем из пяти свежеприготовленных градуировочных растворов.

Отбирают в МС виалу с помощью микрошприцев на $0,01 \text{ см}^3$ (для БДЭ – 47 и БДЭ – 99) и микрошприца на $0,1 \text{ см}^3$ (для БДЭ – 209) aliquотные части рабочих стандартных растворов БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 для приготовления градуировочных растворов доводят изооктаном до 1 см^3 . Данные по приготовлению градуировочных характеристик приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов

Объем рабочего стандартного раствора, см^3			Полученная концентрация, мкг/см^3		
БДЭ – 47	БДЭ – 99	БДЭ – 209	БДЭ – 47	БДЭ – 99	БДЭ – 209
0,007	0,007	0,040	0,035	0,035	0,20
0,010	0,010	0,060	0,050	0,050	0,30
0,014	0,014	0,080	0,070	0,070	0,40
0,020	0,020	0,120	0,100	0,100	0,60
0,028	0,028	0,160	0,140	0,140	0,80

Градуировочные растворы готовят в 3-кратной повторности.

8.3 Градуировка прибора

Полученные градуировочные растворы каждой серии анализируют на газовом хроматографе Agilent 6890N, оснащенный масс-селективным детектором Agilent 5973N (ГХ/МС) в режиме SIM. При этом в хроматограф вводят последовательно 2 раза по $0,002 \text{ см}^3$ каждого из пяти полученных градуировочных растворов БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209.

Полученные с помощью ГХ/МС в режиме SIM хроматограммы обрабатывают путем измерения площадей пиков, на основании данных представленных в [7], а именно:

пик БДЭ – 47 обнаруживают по основному (масса 325,9) и подтверждающим (масса 483,7 и 485,7) ионам;

пик БДЭ – 99 обнаруживают по основному (масса 405,7) и подтверждающим (масса 563,6 и 565,6) ионам;

пик БДЭ – 209 обнаруживают по основному (масса 799,3) и подтверждающему (масса 797,3) ионам.

При использовании масс-спектрометра низкого разрешения регистрируются ионы с соответствующими номинальными массами, например, вместо 325,9 - 326 и т.д.

Градуировку прибора проводят по трем сериям градуировочных растворов. При построении градуировочного графика на оси абсцисс откладывают концентрации полибромурованных дифениловых эфиров в растворе, по оси ординат – соответствующее среднее значение показаний хроматографа (площадь пиков), найденное из трех результатов (каждая серия градуировочных растворов).

Для проверки выборки на наличие грубых промахов при построении градуировочного графика в пределах каждого уровня концентраций используют критерий 2σ , где σ – максимальное СКО аналитического сигнала при построении градуировочного графика в пределах каждого уровня построения градуировочного графика.

Грубые промахи отсутствуют, если выборка считается однородной в пределах каждого уровня концентрации в предположении нормального распределения при уровне доверия $P = 0,25\%$, если соблюдается следующее условие:

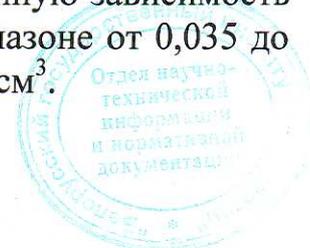
$$|x_i - \bar{x}| \leq 2\sigma, \quad (4)$$

где x_i – единичное значение аналитического сигнала, полученное при хроматографировании серий градуировочных растворов одной и той же концентрации;

\bar{x} – среднее значение аналитических сигналов, полученных при хроматографировании серий градуировочных растворов одной и той же концентрации.

Если условие (4) выполняется не для всех вариантов, то те варианты, для которых это условие не выполняется, признаются грубыми промахами и исключаются из общей выборочной совокупности. Получают выборку меньшего объема, для которой снова повторяют весь цикл вычислений. Так поступают до тех пор, пока не устранят все грубые промахи и выборка окажется однородной.

В данном случае расчеты проводили по площадям пиков. Градуировочный график подчиняется зависимости $y = bx$ и имеет линейную зависимость площади пика от содержания БДЭ – 47 и БДЭ – 99 в диапазоне от 0,035 до 0,14 мкг/см³, и для БДЭ – 209 в диапазоне от 0,2 до 0,8 мкг/см³.



Градуировочные графики строятся на длительное время (несколько месяцев), но каждый раз, приступая к измерениям проб, рекомендуется проверять 1-2 точки на кривой при помощи градуировочного раствора. При построении градуировочных графиков необходимо на газовом хроматографе восстановить следующие условия:

Объем вводимой пробы	0,002 см ³
Температура колонки	начальная 110 °С (удерживается 0,2 мин), далее нагрев со скоростью 30 °С/мин до 200 °С (удерживается 5 мин), далее нагрев со скоростью 40 °С/мин до 300 °С (удерживается 10,3 мин)
Расход газа носителя (гелий)	1,5 мл/мин
Температура источника ИС-детектора	220 °С
Температура испарителя	300 °С
Время анализа	15 мин
Время выхода БДЭ – 47	6 минут 99 секунд
Время выхода БДЭ – 99	7 минут 38 секунд
Время выхода БДЭ – 209	15 минут 42 секунд

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_k , не превысит норматива стабильности:

$$\frac{|C_{изм} - C_k|}{C_k} 100\% \leq K, \quad (5)$$

Стабильность градуировочного графика проверяют в точках 0,035 мкг/см³ и 0,14 мкг/см³ для БДЭ – 47 и БДЭ – 99, и в точках 0,2 мкг/см³ и 0,8 мкг/см³ для БДЭ – 209.

Для БДЭ – 47 для контроля градуировочного графика в точке 0,035 мкг/см³ принимаем норматив стабильности $K = 11,18\%$, в точке 0,14 мкг/см³ – $K = 3,8\%$.

Для БДЭ – 99 для контроля градуировочного графика в точке 0,035 мкг/см³ принимаем норматив стабильности $K = 10,89\%$, в точке 0,14 мкг/см³ – $K = 3,74\%$.

Для БДЭ – 209 для контроля градуировочного графика в точке 0,2 мкг/см³ принимаем норматив стабильности $K = 12,15\%$, в точке 0,8 мкг/см³ – $K = 4,17\%$.

9. Проведение анализа

500 см³ питьевой воды вносят в делительную воронку, добавляют 50 см³ гексана, смесь встряхивают в течение 10 минут. После полного



разделения фаз нижний водный слой сливают в химический стакан, а гексановую фазу по каплям пропускают через осушитель (безводный Na_2SO_4 на фильтре «белая лента») и собирают в круглодонную испарительную колбу объемом 250 см^3 .

Водную фазу возвращают в делительную воронку, и процесс повторяют еще два раза. Растворитель объединенного экстракта испаряют досуха на ротационном испарителе, сухой остаток растворяют в 1 см^3 изооктана и переносят с помощью пипетки Пастера в виалу для анализа.

Хроматографирование каждой пробы проводят не менее 2-х раз. Находят среднее значение из полученных значений площадей (см. формулу 6 п.10). По градуировочному графику находят содержание БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в измеряемых пробах.

10. Результаты анализа

Концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в питьевой воде определяют по следующей формуле:

$$X = \frac{V \cdot C}{V_1}, \quad (6)$$

где C – концентрация БДЭ – 47, БДЭ – 99 или БДЭ – 209 в изооктановом экстракте анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3 ;

V – объем изооктанового экстракта, см^3 ;

V_1 – объем взятой для анализа питьевой воды, дм^3 .

За результат измерения принимают среднее арифметическое из параллельных определений не менее двух проб, отобранных в одной точке при выполнении условия приемлемости результатов по п.12.4.

11. Оформление результатов испытаний

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

Результаты должны включать следующую информацию:

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

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

$$(\bar{X} \pm U) \text{ мкг/м}^3, k = 2, P = 95 \% \quad (7)$$

где \bar{X} – содержание БДЭ – 47, БДЭ – 99 или БДЭ – 209 полученное в соответствии с настоящей методикой и рассчитанное согласно п. 10, как среднее арифметическое из двух проб, отобранных в одной точке, мкг/дм^3 [6];



U – расширенная неопределенность концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 или БДЭ – 209 в пробе питьевой воды (рассчитывается согласно приложению А или п.2).

Максимальная расширенная неопределенность в диапазоне измеренных концентраций

БДЭ – 47 от 0,07 до 0,28 мкг/дм³ в питьевой воде составляет 17,83 %;

БДЭ – 99 от 0,07 до 0,28 мкг/дм³ в питьевой воде составляет 21,41 %;

БДЭ – 209 от 0,4 до 1,6 мкг/дм³ в питьевой воде составляет 23,19 %.

В нижней точке диапазона измерений расширенная неопределенность концентрации не превышает значения

БДЭ – 47 (0,07 мкг/дм³) – 0,0124732906 мкг/дм³ (17,83 %);

БДЭ – 99 (0,07 мкг/дм³) – 0,0151009382 мкг/дм³ (21,41 %);

БДЭ – 209 (0,4 мкг/дм³) – 0,092530406 мкг/дм³ (23,19%) [7].

12. Проверка приемлемости результатов измерений

12.1 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов осуществляют согласно п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-5-2002 [8]. Результаты измерений должны быть получены в условиях повторяемости.

Если абсолютное значение разности между наибольшим и наименьшим результатами двух параллельных измерений, проведенным согласно п. 9.2., не превышает критического предела (см. таблицу 2):

$$X_{\max} - X_{\min} \leq C_{2,95}(2), \quad (8)$$

где X_{\max} – максимальный результат единичного измерения, рассчитанного согласно выражению (6),

X_{\min} – минимальный результат единичного измерения, рассчитанного согласно выражению (6),

то все результаты параллельных измерений признаются приемлемыми и конечный результат измерений является их средним арифметическим значением. При невыполнении условия (8) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

12.2 Предел внутривлабораторной воспроизводимости

Контроль внутривлабораторной воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2-3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль внутривлабораторной воспроизводимости обязателен после ремонта оборудования или существенных изменений условий выполнения измерений.

Значение абсолютной разности между двумя результатами испытаний – первичного и повторного – содержания БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в одной и той же пробе R_k , полученных в условиях внутривлабораторной вос-



производимости, не должно превышать предела внутрилабораторной воспроизводимости R (таблица 2):

$$|X_1 - X_2| \leq R, \quad (9)$$

где X_1 – результат первичного измерения, рассчитанного согласно п.10;

X_2 – результат повторного измерения, рассчитанного согласно п.10.

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен с изменяющимися факторами «время» и/или «оператор».

При выполнении условия (9) оба результата считаются приемлемыми. При превышении R_k значения R контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

13. Проверка стабильности результатов измерений

Стабильность результатов измерений может быть проверена с использованием контрольной карты Шухарта в соответствии с СТО ИСО 6726-6-2002 [8].

При построении контрольной карты используют одну из градуированных смесей из середины диапазона. Содержание БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в рабочей пробе должно соответствовать содержанию его в середине диапазона исследования.

В качестве контролируемого параметра рассматривают размах (разность) результатов измерения концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209, полученных в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (см. п.12.2).

$$w = X_1 - X_2, \quad (10)$$

где X_1 и X_2 – результаты первого и второго измерений, полученных в условиях внутрилабораторной воспроизводимости и рассчитанных согласно п.10.

Рассчитывают параметры контрольной карты согласно выражениям:

- центральную линию: $a_2 \cdot \sigma_R$,

где $a_2 = 1,128$ (коэффициент для расчета центральной линии для $n = 2$);

- границы регулирования: $UCL = D_2 \cdot \sigma_R$,

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

- предупреждающие границы: $UCL = D_2(2) \cdot \sigma_R$,

где $D_2(2) = 2,854$ (коэффициент для расчета предупреждающих границ для $n = 2$);

σ_R – стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости согласно таблице 2, мкг/дм³.

Графически на карту наносят центральную линию, предупреждающую границу и границу регулирования; по оси абсцисс (ось x) откладывают дату проведения анализа, по оси ординат (ось y) – рассчитанный по формуле (10) размах w .



Полученные значения заносят в лист данных контрольной карты:

Дата проведения анализа	Наблюдаемые значения, мкг/дм ³		Размах w	Описание
	X_1 БДЭ – 47	X_2 БДЭ – 47		
Сумма				
Среднее значение				$s_{I(TO)} = \bar{w}/d_2$

Дата проведения анализа	Наблюдаемые значения, мкг/дм ³		Размах w	Описание
	X_1 БДЭ – 99	X_2 БДЭ – 99		
Сумма				
Среднее значение				$s_{I(TO)} = \bar{w}/d_2$

Дата проведения анализа	Наблюдаемые значения, мкг/дм ³		Размах w	Описание
	X_1 БДЭ – 209	X_2 БДЭ – 209		
Сумма				
Среднее значение				$s_{I(TO)} = \bar{w}/d_2$

По результатам полугодичного контроля или при количестве полученных данных более 30 рассчитывают среднее стандартное отклонение и прецизионности в промежуточных условиях ($s_{I(TO)}$) и сравнивают с установленными для методики показателями прецизионности из таблицы 2, используя критерий χ^2 :

$$\frac{s_{I(TO)}}{\sigma_R} \leq \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v)}{v} \quad (11)$$

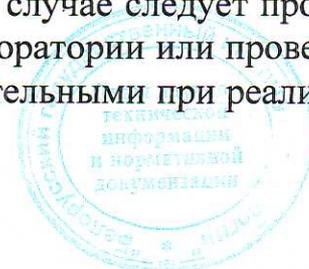
где $\chi^2_{(1-\alpha)}(v)$ является $(1-\alpha)$ -квантилем распределения χ^2 с $v = p - 1$ степенями свободы;

p – количество данных, на основании которых рассчитывается средний размах \bar{w} ;

σ_R – стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости, мкг/дм³;

v – число степеней свободы.

Если критерий выполняется, то установленные в таблице 2 оценки прецизионности являются надежными. При невыполнении критерия действительная прецизионность методики при реализации ее в лаборатории не соответствует установленным оценкам из таблицы 2. В этом случае следует проанализировать корректность выполнения методики в лаборатории или провести перерасчет оценок точности, которые будут действительными при реализации методики в данной лаборатории.



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

Разработчики:

Зам. директора по научной работе,
канд. мед. наук

 Л.М. Шевчук

Заведующий лабораторией
хроматографических исследований

 Л.С. Ивашкевич

Научный сотрудник лаборатории
хроматографических исследований

 О.Н. Рашкова

Научный сотрудник лаборатории
хроматографических исследований

 Т.В. Ковшова



АЛГОРИТМ ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Расчет неопределенности измерений проводили в соответствии с [6], [9], [10].

Измеряемыми величинами являются массовые концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в питьевой воде. Измерение содержания БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 согласно методике включает следующие операции:

- отбор питьевой воды;
- экстракция БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 из питьевой воды;
- концентрирование БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в изооктане;
- определение БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 на газовом хроматографе с использованием масс-спектрометрического детектора.

Для количественного определения массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 предварительно строят градуировочные характеристики, применяя растворы заданной массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209.

Математическая модель измерения выражается соотношением:

$$X = \frac{V_2 \cdot C}{V_1}, \quad (A.1)$$

где C – концентрация БДЭ – 47, БДЭ – 99 или БДЭ – 209 в изооктановом экстракте анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см³;

V_2 – объем изооктанового экстракта, см³;

V_1 – объем взятой для анализа питьевой воды, дм³.

За результат измерения принимается среднее арифметическое из двух параллельных измерений.

Исходя из модели измерений и анализа измерительной процедуры, можно выделить следующие источники неопределенностей массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в питьевой воде:

- 1) градуировочная характеристика, т.е. случайные колебания при измерении площадей пиков, которые оказывают влияние как на отклики при проведении градуировки, так и на измеряемый отклик C ;
- 2) градуировочная характеристика, т.е. случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в градуировочных растворах;
- 3) объем изооктана, которым проводится концентрирование БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 из гексанового раствора;
- 4) объем отобранной питьевой воды;
- 5) возможные расхождения между параллельными определениями (фактор сходимости, F_{cx}). Повторяемость необходимо учесть в уравнении модели измерений в виде поправочного множителя (СТБ ИСО 5725-6-2002 [6], п. 4.1 и п. 5.2.2);



б) смещение метода измерений.

Объем гексана, взятый для экстракции БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 и, не рассматривался как влияющая величина, т.к. БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 экстрагировались в итоге в 1мл изооктана из всего гексанового раствора.

Проводим анализ влияющих величин.

1) Составляющая неопределенности, связанная с построением градуировочного графика (случайные колебания величины площади пика).

Зависимости площадей пиков от массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в растворе, согласно методике, выражают линейным градуировочными графиками вида $y = bx$. Угловые коэффициенты b , характеризующие наклон градуировочной кривой хроматографа, вычисляются на основании результатов анализа градуировочных растворов с заданными концентрациями БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 методом наименьших квадратов.

Линейные градуировочные зависимости используются затем для вычисления массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в анализируемой пробе (C) которые дают наблюдаемый отклик – площадь пика ($y_{изм}$):

$$C = \frac{y_{изм}}{b}, \text{ мкг/см}^3. \quad (\text{A.2})$$

Угловые коэффициенты линейной теоретической зависимости $y = bx$, будут рассчитываться в соответствии с выражением.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{NM} x_i y_i}{\sum_{i=1}^{NM} x_i^2} \quad (\text{A.4})$$

где N – количество градуировочных растворов, $N = 3$;

M – количество серий градуировочных растворов при построении градуировочного графика ($M = 3$);

x_i – приписанное значение массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в i -ом градуировочном растворе, мкг/см³;

y_i – площадь пика, измеренная на хроматографе для i -ого градуировочного раствора.

Составляющие неопределенности из-за случайных колебаний площади пика вычисляются по формуле.

$$u(C_{i,j}) = \sqrt{\frac{s_0^2 + C^2 s^2(b)}{n b^2}}, \text{ мкг/см}^3, \quad (\text{A.5})$$

где s_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальными значениями площади пиков y_i и найденной зависимостью $y_{теор}$ (по оси ординат), рассчитывается по формуле:



$$s_o = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NM} (y_i - y_{теор})^2}{NM - 1}}; \quad (A.6)$$

$y_{теор}$ рассчитывается по уравнению $y = bx$ для каждого x_i ;

y_i – площадь пика, экспериментально установленная для i -ого градуировочного раствора;

n – количество последовательных определений при анализе пробы, $n = 2$;

$s(b)$ – стандартное отклонение для углового коэффициента b , рассчитывается по формуле:

$$s_b = \sqrt{\frac{s_o^2}{\sum_{i=1}^N x_i^2}} \quad (A.7)$$

2) Составляющая неопределенности, обусловленная случайными эффектами, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в градуировочных растворах.

Неопределенности $u(C, x)$ массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в растворе пробы из-за неопределенности значения массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в i -ом градуировочном растворе можно определять по приближенной формуле (см. Б.3.4 [9]):

$$u(C, x_i) = \frac{u(x_i)}{N}, \text{ мкг/см}^3, \quad (A.8)$$

где x_i – приписанное значение массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в i -ом градуировочном растворе, мкг/см³.

Суммарная неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99, БДЭ – 209 во всех градуировочных растворах рассчитывается по следующей формуле:

$$u(C, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{N} \right)^2} \quad (A.9)$$

Оценивание неопределенности приписанного значения массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в i -ом градуировочном растворе проводим следующим образом.

Концентрация БДЭ – 47, БДЭ – 99, БДЭ – 209 в рабочем стандартном растворе в соответствии с методикой рассчитывается по формуле:

$$C_0 = \frac{C \cdot V}{V_0} \omega, \text{ мкг/см}^3, \quad (A.10)$$

где C – концентрация БДЭ – 47, БДЭ – 99, БДЭ – 209 в основном стандартном растворе, мкг/см³;

V_0 – объем изооктана, $V_0 = 1,0 \text{ см}^3$;

V – объем основного стандартного раствора;

ω – чистота БДЭ – 47, БДЭ – 99, БДЭ – 209 в основном стандартном растворе ($99,9 \pm 0,1$ для БДЭ – 47 и БДЭ – 99, и $97,3 \pm 2,7$ для БДЭ – 209), %.



Массовая концентрация БДЭ – 47, БДЭ – 99, БДЭ – 209 в i -ом градуировочном растворе рассчитывается по формуле:

$$x_i = \frac{V_{1i}}{V_2} C_0, \text{ мкг/см}^3, \quad (\text{A.11})$$

где V_{1i} – объем аликвоты рабочего стандартного раствора взятого для приготовления i -ого градуировочного раствора заданной концентрации, см^3 ;

V_2 – объем i -ого градуировочного раствора, $V_2 = 1,0 \text{ см}^3$.

Стандартная неопределенность массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99, БДЭ – 209, мкг/см^3 , в i -ом градуировочном растворе рассчитывается по формуле:

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(\omega)}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{1i})}{V_{1i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{al})}{V_{al}}\right)^2 + \left(\frac{u(S)}{S}\right)^2} \quad (\text{A.12})$$

где $u(C)$ – стандартная неопределенность концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в основном стандартном растворе, мкг/см^3 ;

$u(\omega)$ – стандартная неопределенность чистоты БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209, %;

$u(V_0)$ – стандартная неопределенность объема изоктана, см^3 ;

$u(V)$ – стандартная неопределенность объема основного стандартного раствора, взятого для приготовления рабочего стандартного раствора, см^3 ;

$u(V_{1i})$ – стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего стандартного раствора, взятого для приготовления i -ого градуировочного раствора заданной концентрации, см^3 ;

$u(V_2)$ – стандартная неопределенность объема i -ого градуировочного раствора, см^3 ;

$u(V_{al})$ – стандартная неопределенность объема экстракта, вводимого микрошприцем в испаритель хроматографа;

$u(S)$ – стандартная неопределенность площади пика.

Анализ составляющих неопределенности.

Относительные стандартные неопределенности объемов: V_0 , V , V_2 , V_{1i} оценивались на основании погрешности номинального объема пипетки или микрошприца $\pm \Delta_n$, которые используются при приготовлении раствора (рабочего и градуировочного), (в предположении треугольного распределения вероятностей величины),

$$u(V_n) = \frac{\Delta_n}{\sqrt{6}}, \text{ см}^3 \quad (\text{A.13})$$

Относительные стандартные неопределенности объемов V_0 , V , V_2 , V_{1i} рассчитываются по формуле.

$$\frac{u(V_n)}{V_n} = \frac{\sqrt{u(V_n)}}{V_n} \quad (\text{A.14})$$

Значения пределов допускаемой погрешности используемой мерной посуды и относительные стандартные неопределенности объемов приведены в таблице А.1.



Таблица А.1. – Составляющие неопределенности, связанные с объемами используемой при приготовлении градуировочных растворов БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 мерной посуды

Наименование мерной посуды	Номинальная вместимость, см ³	Допускаемая погрешность, см ³	Объем аликвоты, см ³	Стандартная неопределенность, $u(V_n)$, см ³	Относительная стандартная неопределенность
Пипетка мерная класса точности 2 по ГОСТ 29227-91 [11]	1	0,01	1	0,00408	0,00408
Микрошприц серии SGE-Chromatec	0,01	0,0001	0,007	0,0000408	0,00583
			0,010		0,00408
			0,008		0,00210
Микрошприц серии SGE-Chromatec	0,1	0,005	0,5	0,0020412	0,00108
			0,446		0,00458
			0,420		0,00486
			0,392		0,00521
			0,340		0,00600
			0,284		0,00710
Микрошприц серии SGE-Chromatec	0,1	0,001	0,1	0,000408	0,00408
			0,02		0,02040
			0,04		0,01020
			0,06		0,00680
			0,08		0,00510

Для построения градуировочного графика используется БДЭ – 47 и БДЭ – 99 с содержанием основного действующего вещества $(99,9 \pm 0,1) \%$, и БДЭ – 209 с содержанием основного действующего вещества $(97,3 \pm 2,7) \%$. Относительная стандартная неопределенность ω рассчитывается в предположении прямоугольного распределения в указанных границах по формуле:

для БДЭ – 47 и БДЭ – 99 $\frac{u(\omega)}{\omega} = \frac{0,1}{100\sqrt{3}} = 0,00058$, и для БДЭ – 209

$$\frac{u(\omega)}{\omega} = \frac{2,7}{100\sqrt{3}} = 0,00539.$$

(A.15)

Стандартные неопределенности приписанных значений массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в градуировочных растворах приведены в таблице А.2.

Суммарную стандартную неопределенность из-за неопределенностей приписанных значений массовых концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и

БДЭ – 209 во всех градуировочных растворах рассчитывают по формуле (А.9):

$$\text{для БДЭ – 47: } u(C, x) = 0,002306 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\text{для БДЭ – 99: } u(C, x) = 0,002306 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\text{для БДЭ – 209: } u(C, x) = 0,013715 \text{ мкг/см}^3.$$

Таблица А.2 – Стандартные неопределенности массовой концентрации БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в градуировочных растворах $u(x_i)$

	x_i , мкг/см ³	$\frac{u(C)}{C}$	$\frac{u(\omega)}{\omega}$	$\frac{u(S)}{S}$	$\frac{u(V_{al})}{V_{al}}$	$\frac{u(V_2)}{V_2}$	$\frac{u(V)}{V}$	$\frac{u(V_2)}{V_2}$	$\frac{u(V_{1i})}{V_{1i}}$	$u(x_i)$, мкг/см ³
БДЭ – 47 и БДЭ – 99	0,035	0,0289	0,0058	0,0346	0,00575	0,0408	0,00408	0,02469	0,00583	0,00183295
	0,05							0,01982	0,00408	0,00250427
	0,07							0,02605	0,01166	0,00377846
	0,10							0,04272	0,00916	0,00631716
	0,14							0,03541	0,01326	0,00831647
БДЭ – 209	0,20	0,0289	0,01559	0,0346	0,00575	0,0408	0,00408	0,02032	0,01020	0,01069339
	0,30							0,01710	0,00680	0,01553184
	0,40							0,03261	0,00510	0,02343056
	0,50							0,02640	0,02478	0,03618952
	0,80							0,03779	0,01083	0,04988455

3) Составляющая неопределенности, связанная с фактором сходимости (возможные расхождения между параллельными определениями)

Составляющая неопределенности рассчитывается на основании стандартного отклонения повторяемости (которое используется для установления критерия по допусжаемому расхождению между параллельными определениями) с учетом того, что за результат измерений принимают среднее арифметическое из (двух) параллельных определений:

$$\text{для БДЭ – 47 } u(F_{cx}) = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}} = \frac{0,001832}{\sqrt{2}} = 0,001331 \text{ мкг/дм}^3 \quad (\text{А.16})$$

$$\text{для БДЭ – 99 } u(F_{cx}) = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}} = \frac{0,00585}{\sqrt{2}} = 0,004137 \text{ мкг/дм}^3 \quad (\text{А.17})$$

$$\text{для БДЭ – 209 } u(F_{cx}) = \frac{\sigma_r}{\sqrt{2}} = \frac{0,038254}{\sqrt{2}} = 0,02705 \text{ мкг/дм}^3 \quad (\text{А.18})$$

Значения стандартного отклонения повторяемости указаны в таблице 2.

5) Составляющая неопределенности связанная со смещением метода рассчитывалась по формуле



$$\frac{u(\hat{\Delta})}{\hat{\Delta}} = \frac{s_{\hat{\Delta}}}{\hat{\Delta}} = \frac{s_w}{\hat{\Delta} \cdot \sqrt{n}} \quad (\text{A.19})$$

Вариация оценки лабораторного смещения обусловлена разбросом результатов измерений и выражается как оценка стандартного отклонения:

$$s_{\hat{\Delta}} = \frac{s_w}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.20})$$

Составляющая неопределенности связанная со смещением метода составляет:

для БДЭ – 47 $u(\hat{\Delta})/\hat{\Delta} = 0,00188493;$

для БДЭ – 99 $u(\hat{\Delta})/\hat{\Delta} = 0,00240331;$

для БДЭ – 209 $u(\hat{\Delta})/\hat{\Delta} = 0,01469558.$

6) Корреляция

Входные величины рассматриваются как некоррелированные.

7) Коэффициенты чувствительности

Коэффициенты чувствительности принимаются равными единице.

Суммарные стандартные неопределенности концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в питьевой воде находятся в соответствии с законом распространения неопределенностей через относительные стандартные неопределенности влияющих величин:

$$u(X) = X \sqrt{\left(\frac{u(C, y)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(C, x)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \frac{u^2(\Delta)}{\Delta^2} + \frac{u^2(T_{\text{ср}})}{X^2}}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (\text{A.21})$$

Бюджет неопределенности представлен в таблице А.3.



Таблица А.3 – Бюджет неопределенности измерения концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в питьевой воде

Влияющая величина	Значение оценки	Стандартная неопределенность	Относительный процентный вклад, %
Концентрация БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, C , мкг/см ³	Ф-ла (А.3)	$\sqrt{u^2(C,y)+u^2(C,x)}$	$\sqrt{\left(\frac{u(C,y)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(C,x)}{C}\right)^2}$
Случайные колебания при измерении площади пика, мкг/см ³	0	Ф-ла (А.5)	$\frac{u(C,y)}{C}$
Случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в градуировочных растворах, мкг/см ³	0	Ф-ла (А.9)	$\frac{u(C,x)}{C}$
Объем изооктанового экстракта, V , см ³	1	Ф-ла (А.12)	$\frac{u(V)}{V}$
Объем взятой для анализа питьевой воды, дм ³ , V_1 , дм ³	0,5	Ф-ла (А.13)	$\frac{u(V_1)}{V_1}$
Фактор сходимости, F_{cx}	1	Ф-ла (А.16-А.18)	$\frac{u(F_{cx})}{X}$
Смещение метода измерений Δ	1	Ф-ла (А.20)	$u(\Delta)/\Delta$

Примечание – Расшифровку условных обозначений см. п. 8.

Расширенная неопределенность концентраций БДЭ – 47, БДЭ – 99 и БДЭ – 209 в пробе питьевой воды рассчитывается через умножение суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата k , выбранный в предположении нормального распределения измеряемой величины.

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

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

Результат измерения представляют в форме:

«Концентрация БДЭ – 47 в питьевой воде, отобранной в _____, составила $(X \pm U)$ мг/м³, $k = 2$, $P = 95\%$ ».

«Концентрация БДЭ – 99 в питьевой воде, отобранной в _____, составила $(X \pm U)$ мг/м³, $k = 2$, $P = 95\%$ ».

«Концентрация БДЭ – 209 в питьевой воде, отобранной в _____, составила $(X \pm U)$ мг/м³, $k = 2$, $P = 95\%$ ».



Библиография

- [1] Toxicological review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (bde-47) [Electronic resource].– Mode of access: www.epa.gov.– Date of access: 12.06.2015.
- [2] Toxicological review of decabromodiphenyl ether (bde-209) [Electronic resource].– Mode of access: www.epa.gov.– Date of access: 12.06.2015.
- [3] Toxicological review of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (bde-99) [Electronic resource].– Mode of access: www.epa.gov.– Date of access: 12.06.2015.
- [4] Санитарные нормы, правила и гигиенические нормативы «Перечень регламентированных в воздухе рабочей зоны вредных веществ». Постановление МЗ № 240. г. от 31.12.2008 г. Минск, 2009.
- [5] Water quality –Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge – Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry: ISO 22032:2006(E) – Geneva, 2006. – P. i-v, 1-26
- [6] Руководство по выражению неопределенности измерения/ пер. с англ. под науч. ред. проф. В.А. Смаева – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 134 с.
- [7] Отчет о метрологической аттестации методики выполнения измерений концентраций 2,2',4,4'-тетрабромдифенилового эфира в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора/ разработ.: Л.С. Иващенко [и др.]; Государственное предприятие НПЦГ/-Минск, 2014-33с
- [8] СТБ ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.
- [9] Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие/ И.Ю. Ефремов, С.А. Качур. – Минск, 2006. – 60 с.
- [10] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях/ 2-е изд., пер. с англ. Р.Л. Кадиса, Г.Р. Нежиховского, Б.Б. Сирина; под общ. ред. Л.А. Конопелько. - СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. - 149 с.
- [11] ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

