

УДК 53.089.68:543.544.3.068:547.21:547.53

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

В.А. АВЕРИН, канд. хим. наук, **И.П. КРАЙНОВ**, докт. техн. наук
Межведомственный экологический центр НАН и Минприроды Украины

В статье представлены результаты разработки системы стандартных образцов (СО) состава химических соединений. Основные назначения этих СО – метрологическое обеспечение хроматографических определений экотоксикантов, контролируемых в сфере экологии, технике безопасности, промышленности и здравоохранении.

Необходимым условием эффективной деятельности служб экоаналитического контроля является установление градуировочных зависимостей между значениями выходных сигналов применяемых средств измерений и содержанием компонентов. Эта наиболее трудоемкая процедура при проведении проверок средств измерений и аттестаций методик анализа значительно облегчается при наличии стандартных образцов состава (СО, SRM – Standard Reference Materials – сертифицированных или удостоверенных по составу химических веществ).

В последние десятилетия объективные потребности привели к расширенному выпуску СО. Стандартные образцы играют важную роль в международном сотрудничестве при торговле химическими продуктами и сырьем, в здравоохранении, технике безопасности, экологии, в обеспечении взаимного признания результатов измерений и испытаний при выполнении совместных научно-технических проектов. Из более 10 тысяч СО, зарегистрированных только в ранге государственных (по СНГ в целом), 80 % составляют СО состава различных материалов, из них около половины – сплавы, после которых (более 30 %) – химические продукты и вещества, контролируемые в сфере техники безопасности, охраны окружающей среды и сельскохозяйственного производства. Остальные 10–15 % – СО для медицины, науки и др.

Общие требования к СО, порядок их разработки, аттестации, утверждения и применения определяет принятый недавно Межгосударственный стандарт ГОСТ 8.315 – 97 [1]. В Украине метрологическую экспертизу документов на СО и передачу их на утверждение в ранге ДСЗУ осуществляет Харьковский государственный НИИ метрологии. ОСО и СОП утверждаются соответствующими министерствами и предприятиями. При утверждении и регистрации каждому типу СО присваивается обозначение,

состоящее из индекса категории СО, регистрационного номера и года утверждения.

Отдельного рассмотрения заслуживают стандартные образцы для химического анализа. Химическая промышленность и смежные отрасли занимают первое место по номенклатуре производимых продуктов. Соответственно, концентрация предприятий химической промышленности создает реальную экологическую угрозу в данном регионе. Отсюда вытекает объективная потребность в ужесточении требований к качеству продукции и экологическому контролю, сопутствующему данному технологическому процессу, и, как следствие, возрастание потребности в веществах, имеющих статус стандартных образцов.

В настоящее время за рубежом, в частности в США, 80 % всех анализов химических веществ, с которыми человек сталкивается в производстве и быту, осуществляется хроматографическими методами. Аналогичные тенденции наблюдаются и в других развитых странах. Украина в этом отношении не является исключением. Хроматографический метод анализа применительно к решению задач экологического контроля является одним из наиболее известных и эффективных. Однако он, как никакой другой, нуждается в стандартных веществах. Это связано с тем, что величины выходных сигналов хроматографических детекторов не являются мировыми константами, они постоянны только для данной методики анализа и фиксированного режима работы конкретного типа хроматографа. Согласно МИ 137–77 [2], хроматограф универсального назначения является индивидуально градуированной измерительной системой. Идеальным решением проблемы создания системы СО для метрологического обеспечения хроматографических измерений была бы разработка СО градуировочных смесей, близких по составу к анализируемым. Однако такая задача технически неразрешима из-за огромного количе-



ства необходимых типов СО. Ведь только химическая промышленность стран СНГ производила более 20 тыс. наименований веществ, а мировой ассортимент составляет более 100 тыс. наименований. Более реальным решением представляется разработка СО состава на основе наиболее распространенных индивидуальных соединений высокой чистоты, сохраняющих достаточно длительное время физико-химические свойства. Из таких сертифицированных веществ можно изготавливать непосредственно у потребителя конкретные градуировочные смеси, аттестуя их по процедуре приготовления [3].

Еще в первые годы интенсивного внедрения хроматографов в лабораторную и промышленную практику необходимость в таких индивидуальных стандартных веществах стала проявляться довольно остро, что привело к появлению на мировом рынке значительного ассортимента так называемых «аналитических стандартов для хроматографии» или «хроматографически чистых» веществ. Чистота их характеризовалась массовой долей основного вещества, например, «не менее 99 %, 99,5 % или 99,9 %». Погрешность определения не указывалась, поэтому эти вещества не являлись в строгом смысле стандартными образцами. В общем случае их можно было применять при изучении состава сложных смесей для качественной идентификации. По последним данным, сертифицированные стандартные образцы химических веществ имеются в США, Англии, Франции, Германии, Голландии и других странах. Так, национальная физическая лаборатория Англии выпускает 160 типов СО органических соединений и 40 типов СО пестицидов. Цены этих веществ на мировом рынке очень высоки. Например, известная германская фирма MERCK предлагает вещества для газовой хроматографии (Bezugssubstanz) по 100 и более марок за фасовку 5 г, при этом о метрологических характеристиках не сообщается [4]. Стоимость аналогичных по характеристикам и назначению веществ американской фирмы ALLTECH за набор из 15 соединений по 2 мл составляет в среднем 70 долларов США [5].

В настоящее время лидирующие позиции в производстве огромного ассортимента материалов для хроматографии и, в частности, разнообразных аналитических стандартов занимает фирма SUPELCO [6], имеющая отделения и представительства во многих странах.

С 1983 г. в Украине организован регулярный выпуск СО химических веществ. В настоящее время изготовление и поставку потребителям СО органических соединений осуществляет Межведомственный экологический центр Национальной академии наук и Минприроды Украины в г. Харькове.

Стандартные образцы индивидуальных органических соединений. Стандартные образцы 29 наиболее распространенных химических соединений (табл. 1) были

утверждены в ранге ГСО еще Госстандартом СССР и согласно соглашению о взаимном признании действительны на территории всех стран СНГ. В 2001 г. эти СО прошли метрологическую экспертизу и сертификацию в Украине и получили статус ДСЗУ. Материалы СО представляют собой высокочистые вещества, аттестованные по молярной доле основного вещества с известной погрешностью и хранящиеся в запаянных стеклянных ампулах вместимостью 2—5 см³. Эти соединения контролируют прежде всего воздух рабочих зон и населенных пунктов, сточные воды предприятий нефтеперерабатывающей, химической, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

Стандартные образцы метиловых эфиров высших алифатических монокарбоновых кислот (MeC8: O – MeC18: O). СО состава метиловых эфиров монокарбоновых кислот представляют собой специально очищенные соединения, аттестованные по массовой доле основного вещества с известной погрешностью (табл. 2). СО применяются для контроля технологии и качества продукции в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности, производстве моющих средств, а также для экологических анализов.

СО состава MeC8: O – MeC18: O утверждены и сертифицированы в ранге ДСЗУ и являются национальными стандартными образцами Украины.

СО состава растворов высших нормальных алканов C₁₄–C₂₄ и полициклических углеводородов для газовой хроматографии. Выпускаются как градуировочные растворы (табл. 3) с номинальными концентрациями 20; 50; 100; 200; 500 и 1000 мг/дм³ вещества в 2,2,4-триметилпентане. Эти СО предназначены для экологического контроля с помощью метода газовой хроматографии загрязнений окружающей среды от работы нефтеперерабатывающих, коксохимических предприятий, выхлопов двигателей внутреннего сгорания, выбросов топочных газов, а также загрязнений нефтепродуктами акваторий вблизи речных и морских портов. Очень перспективны для применения в арбитражных анализах, поскольку позволяют повысить достоверность идентификации загрязнения и, таким образом, выявить виновника.

СО состава растворов полициклических углеводородов для жидкостной хроматографии. Выпускаются с номинальными концентрациями 2; 5; 10; 20; 50; 100 мг/дм³ вещества в ацетонитриле (табл. 4). Предназначаются преимущественно для определения загрязнения в сточных водах, почве и других средах методом ВЭЖХ.

Вышеперечисленными не исчерпывается перечень возможных СО. В частности, для контроля микропримесного состава этилового спирта и водочных изделий разработана градуировочная смесь КОНТРАЛ – СОП 025–96, содержащая характерные компоненты (альдегиды,

Таблица 1.

Метрологические характеристики СО индивидуальных химических соединений

| Наименование типа ГСО, номера по реестру Госстандарта Украины и по Госреестру (в скобках) согласно первоначальному утверждению типа ГСО | Минимальное допустимое значение аттестуемой характеристики – молярной доли основного вещества и максимальная допустимая погрешность ее установления, (%) |
|---|--|
| 1. Пентан ДСЗУ 162.10–01 (ГСО 2582–83) | 99,85±0,03 |
| 2. Гексан ДСЗУ 162.11–01 (ГСО 2583–83) | 99,85±0,03 |
| 3. Гептан ДСЗУ 162.12–01 (ГСО 2584–83) | 99,85±0,03 |
| 4. Октан ДСЗУ 162.13–01 (ГСО 2581–83) | 99,85±0,03 |
| 5. Нонан ДСЗУ 162.14–01 (ГСО 2585–83) | 99,85±0,03 |
| 6. Декан ДСЗУ 162.15–01 (ГСО 2586–83) | 99,85±0,03 |
| 7. Ундекан ДСЗУ 162.16–01 (ГСО 4255–88) | 99,85±0,03 |
| 8. Додекан ДСЗУ 162.17–01 (ГСО 4254–88) | 99,75±0,04 |
| 9. Тридекан ДСЗУ 162.18–01 (ГСО 3680–87) | 99,80±0,04 |
| 10. Тетрадекан ГСО 6412–92 | 99,5±0,1 |
| 11. Пентадекан ГСО 6413–92 | 99,5±0,1 |
| 12. Гексадекан ДСЗУ 1623.19–01 (ГСО 4256–88) | 99,80±0,04 |
| 13. 2,2,4-Триметилпентан (изооктан) ДСЗУ 162.33–01 (ГСО 3310–85) | 99,85±0,03 |
| 14. Бензол ДСЗУ 162.20–01 (ГСО 2914–84) | 99,95±0,01 |
| 15. Тoluол ДСЗУ 162.21–01 (ГСО 2910–84) | 99,95±0,01 |
| 16. Этилбензол ДСЗУ 162.22–01 (ГСО 2912–84) | 99,90±0,02 |
| 17. м-Ксилол ДСЗУ 162.24–01 (ГСО 3681–87) | 99,70±0,05 |
| 18. о-Ксилол ДСЗУ 162.25–01 (ГСО 2913–84) | 99,90±0,02 |
| 19. п-Ксилол ДСЗУ 162.26–01 (ГСО 2911–84) | 99,85±0,03 |
| 20. 1,2,4-Триметилбензол (псевдокумол) ДСЗУ 162.32–01 (ГСО 3309–85) | 99,85±0,03 |
| 21. 1,3,5-Триметилбензол (мезитилен) ДСЗУ 162.34–01 (ГСО 3307–85) | 99,85±0,03 |
| 22. Дихлорметан (хлористый метилен) ДСЗУ 162.30–01 (ГСО 3306–85) | 99,90±0,02 |
| 23. Трихлорметан (хлороформ) ГСО 6410–92 | 99,90±0,02 |
| 24. Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) ДСЗУ 162.31–01 (ГСО 3305–85) | 99,95±0,01 |
| 25. 1,2-Дихлорэтан ГСО 6411–92 | 99,90±0,02 |
| 26. Хлорбензол ДСЗУ 162.23–01 (ГСО 3308–85) | 99,90±0,02 |
| 27. Ацетон ДСЗУ 162.27–01 (ГСО 3311–85) | 99,85±0,03 |
| 28. Этилацетат ДСЗУ 162.28–01 (ГСО 3313–85) | 99,85±0,03 |
| 29. Бутилацетат ДСЗУ 162.29–01 (ГСО 3312–85) | 99,70±0,05 |

Таблица 2.

Метрологические характеристики СО состава метиловых эфиров монокарбоновых кислот

| Название типа СО, код и номер по реестру Госстандарта Украины | Минимально допустимое значение аттестуемой характеристики – массовой доли основного вещества и максимально допустимая погрешность ее установления, (%) |
|---|--|
| 1. Метилпеларгоноат (метилкаприлат), MeC8: O, ДСЗУ 022.99–99 | 99,0±0,2 |
| 2. Метилнонаноат (метилпеларгонат), MeC9: O, ДСЗУ 022.100–99 | 99,0±0,2 |
| 3. Метилдеканеоат (метилкапринат), MeC10: O, ДСЗУ 022.101–99 | 99,0±0,2 |
| 4. Метилундеканеоат (метилгендеканеоат), MeC11: O, ДСЗУ 0.22.102–99 | 99,0±0,2 |



Таблица 2. Продолжение

| Название типа СО, код и номер по Реестру Госстандарта Украины | Минимально допустимое значение аттестуемой характеристики – массовой доли основного вещества и максимально допустимая погрешность ее установления, (%) |
|--|--|
| 5. Метилдодеcanoат (метиллаурат), MeC12: O, ДСЗУ 022.103–99 | 99,0±0,2 |
| 6. Метилтридеcanoат, MeC13: O, ДСЗУ 022.104–99 | 99,0±0,2 |
| 7. Метилтетрадеcanoат (метилмиристат), MeC14: O, ДСЗУ 022.105–99 | 99,0±0,2 |
| 8. Метилпентадеcanoат, MeC15: O, ДСЗУ 022.106–99 | 99,0±0,2 |
| 9. Метилгексадеcanoат (метилпальмитат), MeC16: O, ДСЗУ 022.107–99 | 99,0±0,2 |
| 10. Метилгептадеcanoат (метилмаргаринат), MeC17: O, ДСЗУ 022.108–99 | 99,0±0,2 |
| 11. Метилоктадеcanoат (метилстеарат), MeC18: O, ДСЗУ 022.109–99 | 99,0±0,2 |

Таблица 3.

Градуировочные растворы – стандартные образцы алифатических и полициклических углеводородов для газовой хроматографии

| |
|--|
| 1. Растворы тетрадекана (комплект С14 – ГХ) ГСО 6414–92 |
| 2. Растворы пентадекана (комплект С15 – ГХ) ГСО 6415–92 |
| 3. Растворы гексадекана (комплект С16 – ГХ) ГСО 6416–92 |
| 4. Растворы гептадекана (комплект С17 – ГХ) ГСО 6417–92 |
| 5. Растворы октадекана (комплект С18 – ГХ) ГСО 6418–92 |
| 6. Растворы нонадекана (комплект С19 – ГХ) ГСО 6419–92 |
| 7. Растворы эйкозана (комплект С20 – ГХ) ГСО 6420–92 |
| 8. Растворы генэйкозана (комплект С21 – ГХ) ГСО 6421–92 |
| 9. Растворы докозана (комплект С22 – ГХ) ГСО 6422–92 |
| 10. Растворы трикозана (комплект С23 – ГХ) ГСО 6423–92 |
| 11. Растворы тетракозана (комплект С24 – ГХ) ГСО 6424–92 |
| 12. Растворы антрацена (комплект АНТ – ГХ) ГСО 6425–92 |
| 13. Растворы карбазола (комплект КАР–ГХ) ДСЗУ 022.27–96 |
| 14. Растворы пирена (комплект ПИР – ГХ) ГСО 6426–92 |
| 15. Растворы фенантрена (комплект ФНТ – ГХ) ГСО 6427–92 |
| 16. Растворы флуорантена (комплект ФЛН –ГХ) ГСО 6428–92 |
| 17. Растворы флуорена (комплект ФЛР – ГХ) ГСО 6429–92 |

эферы, спирты $C_1 - C_9$) с массовыми концентрациями 0,009 – 0,012 % с установленной относительной погрешностью не более $\pm 10\%$.

Предложенная система стандартных образцов состава органических соединений может служить основой для дальнейшего расширения базы СО в Украине. Это диктуется потребностями, связанными с широким применением современных инструментальных методов анализа при определении экотоксикантов в различных материалах и средах.

Таблица 4.

Градуировочные растворы – стандартные образцы полициклических углеводородов для жидкостной хроматографии

| |
|---|
| 1. Раствор антрацена (комплект АНТ – ЖХ) ДСЗУ 022.15–94 |
| 2. Раствор аценафтена (комплект АЦН – ЖХ) ДСЗУ 022.29–96 |
| 3. Раствор карбазола (комплект КАР – ЖХ) ДСЗУ 022.28–96 |
| 4. Раствор пирена (комплект ПИР – ЖХ) ДСЗУ 022.14–94 |
| 5. Раствор фенантрена (комплект ФНТ – ЖХ) ДСЗУ 022.16–94 |
| 6. Раствор флуорантена (комплект ФЛН – ЖХ) ДСЗУ 022.13–94 |
| 7. Раствор флуорена (комплект ФЛР – ЖХ) ДСЗУ 022.12–94 |
| 8. Раствор хризена (комплект ХРЗ – ЖХ) ДСЗУ 022.30–94 |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ГОСТ 8.315 – 97. ГСН. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. – К.: Издательство стандартов, 1999.
- МИ 137–77. Методика по нормированию метрологических характеристик, градуировке, проверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений. – М.: Издательство ОКБА, 1977.
- МИ 216–80. Методика метрологической аттестации градуировочных смесей для хроматографии, приготовленных на основе стандартных образцов. – М.: Издательство стандартов, 1981.
- Merck. Reagenzien, Diagnostica, Chemikalien. – 1987 – 1988.
- Alltech Associates. Chromatography products. –1985. – Catalog № 35.
- Supelco. Chromatography Products for Analysis and Purification. – 2001.